

# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

**Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.**

---

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

*Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 15 ottobre 1911.*

---

*Fisiologia vegetale. — Della probabile funzione degli oli essenziali e di altri prodotti volatili delle piante, quale causa di movimento dei succhi nei tessuti viventi.* Nota del Corrispondente  
ITALO GIGLIOLI.

Nello studio della complessa questione del movimento dell'acqua nelle piante, e generalmente nei tessuti degli organismi viventi, non si è finora data importanza all'azione delle sostanze volatili, in particolare degli oli essenziali, tanto largamente diffusi nel regno vegetale.

Le osservazioni di Hofmeister, fin dal 1867, sopra l'assorbimento degli oli essenziali nelle membrane cellulari, con spostamento di acqua, come in particolare egli osservava nel caso dei granuli di polline, restarono osservazioni trascurate e non comprese <sup>(1)</sup>.

Più ancora, gli svariati esperimenti fatti da Raph. Dubois, nel 1886, sulla influenza dei vapori anestesici sopra i tessuti viventi, avrebbero dovuto molto suggerire. Ma le ricerche dell'insigne fisiologo di Lione, pur ricordate in un suo libro del 1898 (per magistralmente chiarire le relazioni fra l'acqua ed il protoplasma vivente), restarono lettera morta per gl'indagatori della vita delle piante. Di queste ricerche di Dubois, dal punto di vista della funzione degli oli essenziali e dei vapori organici nelle piante, non è fatto cenno nei più importanti trattati di Fisiologia vegetale; nè delle sue ricerche

<sup>(1)</sup> Hofmeister, *Lehre von der Pflanzenzelle*, 1867, pp. 266, 288: citato da Arthur Heller, *Ueber die Wirkung ätherische Oele und einiger verwandter Körper auf die Pflanze. Inaug. Diss.* München, 1903 (Flora, 1904, Bd. 93, Heft I).

si tien conto dagli sperimentatori più recenti sopra questo argomento, o sopra argomenti che con questo sono connessi <sup>(1)</sup>.

Anche nei recenti studi di Adrian Brown, nel 1909, sull'azione selettiva delle membrane vegetali, di L. Guignard, di Mirande, e quelle di Heckel, sulla azione di anestesici sulle piante, nel 1909 e nel 1910 e 1911, e le esperienze in particolare suggestive di Henry E. Armstrong ed E. Frankland Armstrong, nel 1910, sulla funzione degli ormoni nel regolare il metabolismo delle piante, questa azione delle sostanze volatili, ed in ispecie degli olii essenziali, sul muoversi dei succhi non è sufficientemente apprezzata: benchè in varie di queste esperienze, specialmente di Mirande e di Heckel, si notino trasudamenti, ma senza che il fenomeno sia in modo particolare considerato e commentato, dal punto di vista dell'azione fisiologica delle sostanze volatili vegetali <sup>(2)</sup>.

<sup>(1)</sup> Raph. Dubois, *Influence des vapeurs anesthésiques sur les tissus vivants*. C. R. de l'Acad. d. Sc. t. 102 (1886) p. 1300. Ivi Dubois osserva di avere già pubblicato una serie di note sotto il titolo *Action des vapeurs de quelques liquides organiques neutres sur la substance organisée*, nei Comptes Rendus de la Soc. de Biologie.

Queste importanti esperienze vengono esposte nel trattato: Raph. Dubois, *Leçons de Physiologie générale et comparée*, Paris, 1898, nel capitolo *Du rôle de l'eau dans les fonctions de nutrition, de reproduction et de relation*.

Di queste esperienze di Dubois non vi è cenno nella *Pflanzenphysiologie* di W. Pfeffer, nè nella sua ultima edizione tedesca (Leipzig, 1904), nè nella traduzione inglese, edita ed annotata da Alfred J. Ewart (Oxford, 1906).

Neppure Czapek, *Biochemie der Pflanzen*, Jena, 1905, ricorda queste importanti esperienze del Dubois. Quelle di Hofmeister restano dimenticate anche nella monografia di Hugo De Vries, *Ueber einige Nebenprodukte des pflanzlichen Stoffwechsels*, pubblicata in Thiel's Landw. Jahrbücher, X, 1881, pag. 687.

Gli esperimenti di Dubois restano pure ignorati anche nelle due più recenti monografie sulla funzione degli olii essenziali nella pianta: la già citata dissertazione di A. Heller all'Università di Lipsia e quella di Carl Detto, *Ueber Die Bedeutung der ätherischen Oele bei Xerophyten*. Inaug. Diss. Univ. Jena, München, 1903.

<sup>(2)</sup> Adrian J. Brown, *Selective Permeability of the Coverings of the Seeds of Hordeum vulgare, var. coerulescens*. Proc. Roy. Soc. 1909, 81 B. 82-93. Journ. Chem. Soc. 1909. Abstr. II, pag. 386. Brown osservò che l'acetato etilico favorisce il passaggio dell'acqua nei semi di orzo.

L. Guignard, *Influence de l'anesthésie et du gel sur le dédoublement de certains glucosides chez les plantes*. C. R. de l'Acad. d. Sc. t. 149, 1909, pag. 91, L. Guignard è il solo che ricordi le esperienze anteriori di R. Dubois.

Marcel Mirande, *Infl. exercée par certaines vapeurs sur la cyanogénèse végétale*. C. R. de l'Acad. d. Sc. t. 149, 1909, pag. 140.

M. Mirande, *De l'action des vapeurs sur les plantes vertes*. C. R. de l'Acad. d. Sc. t. 151, 1910, pp. 481 e 949.

L. Maquenne et Demoussy, *Sur le noircissement des feuilles verts*. C. R. de l'Acad. d. Sc. t. 149, 1909, pag. 960.

Ed. Heckel, *Infl. des anesthésiques et du gel sur les plantes à coumarine*. C. R. de l'Acad. d. Sc. t. 149, 1909, pag. 829; t. 151, 1910, pag. 129; t. 152, 1911, pag. 1825.



Dai fatti che io ho potuto osservare, mi sembra che resti dimostrata la importante azione degli olii essenziali e di piccole quantità di altre sostanze volatili nel muovere l'acqua nei tessuti viventi. Nello stesso tempo si rende manifesta, in modo differente da quanto fino ad oggi è stato creduto, la funzione degli olii essenziali nella vita e nella difesa delle piante.

H. E. Armstrong ed E. Frankland Armstrong, proseguendo le ricerche di L. Guignard e di M. Mirande, hanno indagato l'azione di parecchie sostanze nell'indurre lo sviluppo dell'acido cianidrico nelle foglie del lauroceraso, accentuando il fatto che in questo riguardo sono attivi vari composti volatili, poco solubili nell'acqua; e che nel risvegliare l'attività enzimica e lo svolgimento dell'acido prussico, questi composti inducono nelle cellule vegetali accumulazione di acqua. Gli Armstrong adottano il termine *ormone* (*hormone*), già introdotto da Starling nella fisiologia animale, per le sostanze che, attraversando facilmente le membrane delle cellule, risvegliano e quasi dirigono l'attività degli enzimi, cagionando mutamenti di pressioni osmotiche e conseguentemente movimenti di acqua ed alterazioni nella turgescenza. In particolare attivi in quest'azione ormonica, o di eccitazione, sarebbero, nelle esperienze degli Armstrong, gl'idrocarburi volatili, come il benzene ed il toluene, come pure il solfuro di carbonio, il cloroformio, l'acetone, la canfora, molti eteri, aldeidi, fenoli. L'*anidrofilla*, o poca solubilità nell'acqua, accompagnerebbe, secondo gli Armstrong, la funzione di ormone; ed essi con suggestiva ipotesi cercano di spiegare l'attività ormonica nella disintegrazione che sarebbe portata nella compagine delle membrane cellulari e del protoplasma. La quale disgregazione consisterebbe principalmente nell'intaccare il collegamento fra l'acqua e le particelle solide nelle membrane, cagionando movimento e passaggio di acqua <sup>(1)</sup>.

---

P. Guérin, *L'action des anesthésiques, du froid et des rayons ultra-violets sur certaines plantes*. Revue Scientifique, 24 dec. 1910, pag. 804.

Anche Pougnet, nello studio dell'azione delle radiazioni ultraviolette sopra i gusci freschi di vainiglia, azione molto analoga, per alcuni riguardi, a quella degli anestetici, osserva che i gusci s'imperlavano esternamente di goccioline acquose limpide: Jean Pougnet, *Action des rayons ultra-violets sur les gousses vertes de vanille*. C. R. de l'Acad. d. Sc., t. 152, 1<sup>re</sup> mai 1911, pag. 1184.

Henry E. Armstrong and E. Frankland Armstrong, *The Function of Hormones in stimulating Enzymic Change in relation to Narcosis and the Phenomena of Degenerative and Regenerative Change in Living Structures*. Proc. Roy. Soc., 1910, 82, B. pp. 588-602.

H. E. Armstrong and E. F. Armstrong, *The Function of Hormones in regulating Metabolism*. Annals of Botany, vol. XXV, April 1911, pp. 507-519. Vedasi anche: A. E. Vinson, *The Stimulation of Premature Ripening by Chemical Means*. The Journ. of the American Chemical Society, vol. XXXII, Febr. 1910, p. 208.

(<sup>1</sup>) Sono esperienze e vedute, queste degli Armstrong, che in parte collimano con quelle, del 1886, di R. Dubois. Il quale sperimentando sui trasudamenti cagionati da al-

La ipotesi alquanto complicata degli Armstrong fa pensare che forse l'azione delle sostanze volatili potrebbe più direttamente spiegarsi nei mutamenti della tensione superficiale dell'acqua contenuta nella massa protoplasmatica e nei suoi involucri. Qualunque sia la sua struttura e consistenza, e qualunque la natura dei costituenti solidi, una membrana in organismo vivente è costituita essenzialmente da corpuscoli solidi ravvolti e separati da strati sottilissimi di acqua, in contatto con aria, od altre sostanze gaseose. I meati attraverso le membrane sono costantemente tappezzati da veli tenui di acqua, variamente aderenti al sottostrato solido e fra di loro, e variamente esposti all'azione dei gas e delle sostanze volatili sempre contenute nei tessuti. Le sostanze che arrivando nei meati delle membrane alterano la tensione superficiale dell'acqua che ne riveste le pareti, cagioneranno movimenti e spostamenti in questa acqua, permetteranno lo scivolamento di straterelli di acqua sopra altri strati acquosi, inducendo così il passaggio di masse di acqua assieme con sostanze disciolte.

Sono le sostanze volatili, in particolare quelle poco solubili nell'acqua, che meglio si addentrano nei meati delle membrane cellulari e nell'intreccio del protoplasma: modificando la permeabilità non solo a masse di acqua, ma aprendo la via al passaggio di particolari sostanze disciolte: donde il risveglio di reazioni chimiche, o di una catena di reazioni chimiche, dalle quali nuovi movimenti e nuovi richiami di acqua necessariamente conseguono.

Con semplici esperienze è facile osservare quanto piccole quantità di sostanze volatili possano influire sui movimenti e sullo sgretolamento di sottili strati acquosi, a cagione dei mutamenti indotti nella tensione superficiale. Se una pellicola di acqua saponosa si distende in un cerchietto di filo metallico, essa potrà persistere per un certo tempo, variabile alquanto per cause differenti, ma riducibile ad una durata abbastanza costante quando le condizioni sono mantenute sufficientemente costanti. Basta, però, fare agire sulla superficie tesa e lucente di una di queste pellicole, mantenuta in posizione orizzontale, qualche sostanza volatile, per vedere la superficie incresparsi con movimenti ed ondulazioni, seguite da manifestazioni cromatiche indicanti mutamenti di spessore; i quali mutamenti presto portano alla disgregazione ed al collasso della membrana acquosa. Nelle pellicole di acqua saponosa è naturale che l'anidride carbonica debba esercitare una rapidis-

---

cuni vapori organici sopra le piante, spiega che questi vapori «hanno la proprietà di penetrare nella intimità dei tessuti, sostituendosi, senza mutare la forma colloidale del protoplasma, all'acqua che i tessuti normalmente contengono». Il Dubois sperimentò allora con pochi vapori organici, il cloroformio, il benzene, il solfuro di carbonio, l'etere, l'alcole, da lui così ordinati in ragione decrescente di attività. Il Dubois ricorda, a questo proposito, le vecchie osservazioni di Th. Graham sulla sostituzione dell'acqua negli idrogeli, con formazione di alcologeli e di eterogeli.



sima azione disgregante. In alcune mie prove, mentre una pellicola mantenuta in condizioni normali durava in media 35 secondi, la rottura era quasi istantanea, od avveniva dopo 4 o 5 secondi, quando sulla pellicola si lasciava fluire, da una provetta, dell'anidride carbonica. In queste prove comparative, la sostanza volatile di più rapido effetto, fra quelle sperimentate, fu l'anidride carbonica; ma rapida pure è l'azione dei vapori del solfuro di carbonio; ai quali farebbero seguito, in decrescente ordine di rapidità, i vapori di etere, di cloroformio, di formaldeide.

Le essenze che si producono nelle piante sono quasi tutte, allo stato di vapore, eccitatrici di una membrana acquosa, benchè in grado differente. In poche prove preliminari, che richiederebbero maggior rigore nel mantenere costanti le varie condizioni esterne che agiscono sulla durata di una pellicola di acqua saponosa, più particolarmente attive, in ordine decrescente, si mostrarono i seguenti olii essenziali: di canfora, di origano, di geranio, di eucalipto, di bergamotto, di senape, di rosmarino, di *Gaultheria procumbens*. Basta avvicinare ad una pellicola di acqua saponosa un batuffoletto di cotone intriso con essenza, per vedere la rapida azione dei vapori organici nel suscitare correnti nella sottile massa di acqua, risvegliando le iridiscenze annunziatrici di completa disgregazione. Le condizioni chimiche dell'essenza dovranno molto influire sulla rapidità di quest'azione. Così, di due campioni di olio di canfora, l'uno proveniente dalla distillazione delle foglie del *Cinnamomum Camphora* crescente nell'Orto botanico di Pisa, e l'altro un prodotto giapponese, della Ditta Schimmel di Miltitz, l'essenza di canfora italiana si mostrò più attiva che la essenza giapponese; la ragione di questa differenza è forse da cercarsi nel fatto che la essenza italiana, assai più che la giapponese, dava le reazioni caratteristiche di una speciale attività ossidante. Vi sono poi alcune essenze e sostanze volatili che si mostrerebbero molto inerti nell'azione dei loro vapori sopra una pellicola di acqua saponosa: tali l'essenza di verbena, il tetracloruro di carbonio, il benzene.

Similmente, senza dubbio per mutamenti nella tensione superficiale di pellicole d'acqua, i vapori organici possono cagionare movimenti abbastanza vistosi nell'acqua fissata capillarmente nei meati di un terreno. Sperimentando con della cenere vesuviana finissima, la quale aveva assorbito il 37.33 % del proprio peso di acqua, mantenuta immobile per capillarità, bastava esporre la massa umida all'azione dell'aria cloroformizzata per veder fluire e separarsi dalla cenere una quantità di acqua corrispondente al 1.26 % del peso della cenere.

Sperimentando con della sabbia grossolana d'Arno, molto poco omogenea, e costituita in grande parte da frammenti di conchiglie fossili, ne saturai 100 grammi con acqua. L'acqua assorbita capillarmente, e non più lasciata percolare, pesava gr. 35. Bastava esporre la sabbia al cloroformio perchè in

poco tempo circa un terzo di quest'acqua, cioè gr. 10.9, avesse fluito dalla massa di sabbia.

Sperimentando ancora con due porzioni, ciascuna di 150 gr., di sabbia molto fina ed omogenea dell'Arno, feci assorbire rispettivamente alle due porzioni 46 gr. e 47 gr. di acqua, mantenuti persistentemente immobili nella massa di sabbia. Le due porzioni di sabbia, sostenute in appositi imbuto, si posero in due differenti recipienti chiusi; la sabbia che conteneva 46 gr. di acqua fu esposta ai vapori di cloroformio, mentre la sabbia che conteneva 47 gr. di acqua si lasciò nell'aria normale. Dopo quasi 6 ore, la sabbia cloroformizzata aveva lasciato percolare gr. 3.1 di acqua, mentre l'altra sabbia, che pur aveva un grado maggiore di acquosità, lasciò percolare appena gr. 0.1.

L'azione dei vapori di cloroformio, o di altri vapori organici, entro una massa di terra imbevuta coll'acqua, è relativamente piccola e deve manifestarsi con lentezza; poichè la superficie acquosa sulla quale agiscono i vapori organici è molto piccola in rispetto alla grande massa di acqua contenuta nel terreno. Ben differenti dovrebbero essere le condizioni nel caso dell'acqua contenuta in un tessuto cellulare, dove l'acqua non riempie mai completamente l'interno delle cellule e gli spazi intercellulari, l'aria ed i gas potendosi liberamente inframmettere, passando da spazio in spazio, ed agendo in poco tempo sopra una larga superficie liquida. Non è sorprendente, adunque, che nei tessuti degli organismi viventi, ed in particolare nei tessuti delle piante, i vapori organici, quali sono le essenze, possano grandemente influire sui movimenti dell'acqua.

Va pure considerato che in un tessuto vivente la quantità d'acqua è esuberante, trovandosi in condizioni di facile rinnovamento: tali da permettere ai vapori organici di agire sulla tensione superficiale e muovere l'acqua nelle cellule e attraverso le membrane. Sperimentando con sabbie, sature di acqua, abbiamo visto come i vapori di cloroformio possano subito e facilmente spostare una frazione non indifferente dell'acqua assorbita. Nella finissima sabbia vesuviana, l'acqua subito spostata, per effetto del cloroformio, era del 3.39 % di tutta l'acqua immobilizzata nella massa sabbiosa. Nella sabbia fina d'Arno, l'acqua resa fluente dal cloroformio era del 6.73 % dell'acqua totale. E nella sabbia grossolana e poco omogenea, dove i vapori di cloroformio potevano più profondamente insinuarsi nella massa di sabbia e di frammenti di conchiglie, l'acqua subito spostata per azione del cloroformio raggiunse il 31.14 %, cioè circa un terzo di tutta l'acqua presente. Quanto più numerosi e relativamente spaziosi sono i meati e le camere di aria nel terreno, e tanto più potentemente e prontamente agiranno sull'acqua capillare i vapori organici ed insolubili. Ma dopo il primo spostamento di acqua (quando non si muti lo stato di aggregazione della sabbia) l'azione del vapore organico si arresta; ed invano si faranno agire nuove quantità di clo-



roformio sulla superficie della sabbia; e questa potrà conservarsi per molti giorni in ambiente cloroformizzato, senza che dalla sabbia cada una stilla di acqua. Ma se nella sabbia si trovasse modo di ripristinare l'acqua prima perduta, basterebbe un nuovo influxo di vapore di cloroformio per cagionare spostamenti nell'acqua fissata negl'interstizii della sabbia. Ora, nei tessuti viventi siamo appunto in queste condizioni: che il continuo risveglio di potenti azioni osmotiche, suscitate anche per azione indiretta degli stessi olii essenziali che prima hanno mosso l'acqua, richiama nelle cellule e nelle membrane nuove provviste di acqua, facili ad essere ancora spostate da ogni nuovo influxo di vapori organici.

L'azione degli olii essenziali, nel cagionare nei tessuti viventi movimenti di acqua, va considerata come duplice: cioè diretta ed indiretta. L'azione diretta e prima è quella nella quale l'acqua è fatta fluire da mutamenti nella sua tensione superficiale. Da questo primo movimento di acqua, o per meglio dire, dei succhi contenenti enzimi, o sostanze alterabili dagli enzimi, nascono reazioni enzimiche; nelle quali reazioni, particolari sostanze vengono a decomporsi, cagionando un aumento nelle pressioni osmotiche e richiamando nuovo afflusso di acqua. In quest'ultimo caso abbiamo l'azione indiretta degli olii essenziali nel cagionare movimento di acqua. La quale azione indiretta pone le cellule e le membrane in condizioni favorevoli per rispondere con nuovi movimenti di acqua all'azione di nuove quantità di vapori organici.

Nelle decomposizioni enzimiche che hanno luogo mercè la prima azione diretta dei vapori organici, si producono quasi sempre delle sostanze volatili, tale essendo la origine di molti olii essenziali. Di modo che la prima azione diretta di richiamo di acqua, non solo induce una azione che fa accumulare nuove provviste di acqua, ma genera quelle sostanze stesse che nuovamente metteranno in moto l'acqua che si viene accumulando. Già precedentemente ebbi occasione di esporre all'Accademia dei Lincei delle esperienze dimostranti che l'accumulazione di acqua nei tessuti vegetali si connette, in molti casi, con azioni enzimiche <sup>(1)</sup>.

Gli sperimentatori, che in questi ultimi tempi si sono occupati dell'azione dei vapori organici sulle piante viventi, hanno considerato in modo troppo esclusivo i fenomeni chimici che da questa azione derivano: quali l'annerimento dei tessuti e lo sviluppo di speciali composti, come dell'acido cianidrico nelle piante cianogenetiche, della essenza di senape in varie crucifere, della cumarina in altre piante. Ma questi investigatori, pure notandolo in qualche caso, non hanno dato importanza al fenomeno costante e

<sup>(1)</sup> I. Giglioli ed A. Quartaroli, *Della probabile azione enzimica nel promuovere accumulazioni di acqua e pressioni osmotiche nei tessuti vegetali*. Rendiconti della R. Accad. dei Lincei, vol. XVI, 21 aprile 1907.

principale e più diretto: cioè, al movimento dei succhi indotto dal cloroformio, dall'etere e dagli anestetici in generale. Vi è stato in queste ricerche il preconetto dell'anestesia, cioè dell'azione patologica dei vapori organici sopra il protoplasma; e non si è tenuto conto che l'azione potente, e certamente letale nei suoi ultimi effetti, del cloroformio, dell'etere e di altri vapori, è simile all'azione degli olii essenziali, così universalmente sparsi negli organi delle piante, e che accompagnano costantemente non la dissoluzione e la morte del protoplasma, ma i fenomeni di maggiore e più complessa attività vitale.

Nelle ricerche biologiche, non bisogna dimenticare che ogni fenomeno patologico è dovuto all'esagerazione, od allo squilibrio, di fenomeni fisiologici. E se noi, per comodità e necessità di studio, dobbiamo isolare ed accentuare particolari azioni, in modo che l'effetto loro si esageri, diventando patologico, dobbiamo pur sempre salire alle fonti fisiologiche di quelle stesse azioni, quando esse brevemente si svolgono, e quando azioni differenti reagiscono e reciprocamente si vanno coordinando e molcendo. La mente e le indagini degli sperimentatori si sono troppo soffermate al cloroformio ed all'etere. Tali studi dovrebbero condurre principalmente a considerare le sostanze organiche volatili che effettivamente e costantemente presiedono in tanta parte ai fenomeni vitali delle piante, e che queste producono in quantità non indifferenti, a spese di quantità ben maggiori del materiale meno carbonioso che serve per l'alimentazione e la costruzione dell'organismo vegetale.

In molte e svariate esperienze, con piante inferiori e superiori, e con varie parti di piante, ho potuto osservare che la costante azione, non solo del cloroformio, del benzene, del toluene e di molti altri prodotti artificiali, ma di grande numero di olii essenziali e di prodotti affini, è di aumentare nei tessuti la *succosità*, facendo uscire l'acqua dalle cellule, e facendo filtrare il succo vegetale attraverso membrane che usualmente a questo succo sono impermeabili. In tutti i molti casi da me osservati, i trasudamenti sono di *succo* limpido, e non di sola acqua, poichè questa contiene disciolti zuccheri ed altre sostanze, fra le quali enzimi. Dimodochè, sotto la influenza degli olii essenziali, non solo si sposta nelle piante l'acqua, ma si spostano ancora sostanze facilmente soggette all'idrolisi, assieme con enzimi capaci di idrolizzare e scindere in più semplici i composti complessi. Si cagionano così nuovi richiami e movimenti di acqua.

Se del lievito di birra, compresso ed asciutto, quale si trova nel commercio, viene esposto all'azione del cloroformio, o dell'essenza di eucalipto, o dell'essenza di canfora, o della canfora, il lievito in poche ore si fa tutto molle e succoso; e se si aspetta per qualche giorno, la succosità diventa tale da permettere la filtrazione del succo attraverso la carta, od attraverso la porcellana porosa. Osservando al microscopio, le cellule del lievito appaiono



intatte ma rimpicciolite. Il succo limpido, spesso di colore ambraceo, che si raccoglie colla filtrazione, contiene la zimasia; ed è capace di risvegliare, in un tempo più o meno lungo, la fermentazione alcolica in una soluzione di saccarosio, o di glucosio. Accenno qui solamente a questo importante fatto, di grande interesse fisiologico, e forse anche di futuro interesse tecnico, trattandosi di un argomento sul quale intendo in seguito di ritornare. Solo osservo che col metodo da me trovato, mercè l'azione del cloroformio e degli olii essenziali, è ben più facile estrarre la zimasia dal lievito che col metodo originariamente usato da Ed. Buchner; e più sicuramente si ottiene la zimasia con questo mio metodo che con quello recente di Lebedeff, della macerazione, senza che al lievito asciutto e compresso del commercio sia necessario aggiungere acqua <sup>(1)</sup>.

Passando a funghi superiori, si osservano fenomeni analoghi; e si ha un metodo nuovo, che bene promette per lo studio della composizione, della tossicità e delle altre proprietà del succo fungino. Esponendo per poche ore un *Boletus* all'azione del cloroformio (e similmente agirebbero senza dubbio gli olii essenziali), i tessuti presto si rammolliscono, trasudando un liquido limpido, ricco di sostanze organiche.

Qualunque organo di una pianta superiore, se esposto al cloroformio, od agli olii essenziali, quando contenga una sufficiente provvista di acqua, aumenta in succosità; e finisce, se l'azione dura sufficientemente, col lasciar trapelare all'esterno i succhi già travasati nell'interno dei tessuti.

Nei semi asciutti, il trasudamento di acqua non si osserva, perchè troppo scarsa (circa il 15 %) è la provvista di acqua. Ma che anche in questo caso estremo vi sia movimento intracellulare di succhi, è reso palese dal lento manifestarsi di speciali azioni enzimiche. Così, sperimentando con semi intatti di albicocco (tolti dal guscio) ed esponendoli per più giorni all'azione dei vapori di cloroformio, di essenza di eucalipto, di canfora solida (mescolata con essenza di canfora), ebbi in tutti i casi produzione di gas acido cianidrico, dimostrata dalle cartine picro-sodiche di Guignard. Questo sviluppo di acido cianidrico è accompagnato da mutamento di colore nei semi, e con un lieve rigonfiarsi che facilmente cagiona la rottura della sottile buccia. Nei semi di albicocco lasciati nell'aria ordinaria, come pure nei semi esposti

(1) Lebedeff, *Extraction de la zymase par simple macération*. C. R. de l'Acad. d. Sc. Paris, t. 152, 3 janv. 1911, pag. 49; E. Kayser, *Sur le suc de levure de bière*. Ibid. t. 152, 8 mai 1911, pag. 1279.

Se il significato delle prime osservazioni di Hofmeister nel 1867, e più ancora delle esperienze di R. Dubois del 1886, si fosse compreso, estendendo le osservazioni al lievito, si sarebbe anticipato di molti anni la scoperta della zimasia, fatta da E. Buchner nel 1897. È noto quanto affannosamente, negli ultimi mesi della sua vita, nel 1877, Claude Bernard lavorasse invano alla ricerca del fermento solubile, capace di risvegliare la fermentazione alcolica in una soluzione zuccherina.

ai vapori di etere, le carte picro-sodiche restarono inalterate, anche dopo un mese di prova.

Nelle foglie, a lamina molto sottile, delle piante superiori, la rapida azione dei vapori organici si riconosce dall'imbrunimento, che si manifesta anche in poche ore. Questo imbrunimento è dovuto ad azione enzimica, che è prova del travasamento dei succhi nei tessuti della foglia. M. Mirande e gli Armstrong, sperimentando con foglie di lauroceraso, dimostrarono che il cloroformio ed altre sostanze volatili inducono non solo l'imbrunimento di queste foglie, ma anche lo svolgimento dell'acido cianidrico.

Le mie ricerche furono fatte principalmente con olii essenziali e con prodotti balsamici, che si producono nelle piante; e nel maggior numero dei casi essenze ed aromi indussero produzione di acido cianidrico ed imbrunimento nelle foglie di lauroceraso. Saggiai 128 olii essenziali e varie altre sostanze volatili, nella loro azione sulle foglie fresche e verdi di lauroceraso; quasi tutte queste essenze indussero sviluppo di acido cianidrico. Limitandomi a dire sommariamente degli olii essenziali, ricorderò che alcuni agiscono rapidamente ed intensamente: tali, le essenze di rosa, di rosmarino, di cedro, di aranci dolci, di carota, di lavandula, di salvia, di maggiorana, di pepe, di senape, di aglio, di canfora, di lauroceraso e di molti altri; forte pure è l'azione della canfora comune, del borneol, del mentolo, del timolo. Meno intensa, o più lenta a manifestarsi, è l'azione di essenze come quella di bergamotto, di arancie amare, di *petitgrains*, di citronella, di anice, di mirra, di pepe lungo. Più lenta ancora l'azione delle essenze di cipresso, di basilico, di issopo, di legno santalo, di luppolo, di balsamo peruviano. Si mostrarono inerti, nel risvegliare lo sviluppo di acido cianidrico nelle foglie di lauroceraso, le essenze di vetiver, di gemma di pioppo, il benzoino, le essenze di calamo, di cubebi, di camomilla vulgare. Sopra 92 essenze propriamente dette e sostanze aromatiche vegetali, trovai che 68 inducono le foglie di lauroceraso a pronto e forte sviluppo di acido cianidrico, con imbrunimento delle foglie; in 17 l'azione era più lenta e debole; in 7 l'azione era nulla. È notevole quanto sia forte e pronta l'azione della essenza di lauroceraso nel far sviluppare acido prussico e nell'indurre l'imbrunimento nelle foglie della pianta dalla quale l'essenza stessa deriva.

Non bisogna accettare in senso troppo assoluto le differenze che si osservano nella intensità di azione degli olii essenziali, delle canfore e dei balsami sulle foglie di lauroceraso. Per stabilire queste differenze bisognerebbe avere un modo sicuro per controllare le quantità e le condizioni di attività chimica delle sostanze che agiscono. In ripetute osservazioni ho potuto notare che bastano per molti olii essenziali quantità ben piccole dei loro vapori per cagionare il pronto coloramento caratteristico delle cartine picro-sodiche sospese in prossimità delle foglie del lauroceraso. Credo di non essere lontano dal vero nell'asserire che tutte le sostanze aromatiche pro-



dotte nelle piante sono capaci di cagionare nelle foglie di lauroceraso un movimento di succhi tale da indurre quella azione enzimica per la quale l'acido cianidrico viene generato.

Il muoversi dei succhi, ed un aumento di succosità tale da indurre trasudamenti, si osserva facilmente nelle foglie molto acquose. Così, sperimentando con delle foglie fresche di lattuga, esposte ai vapori di etere, ebbi entro le 24 ore, un trasudamento abbondante, che rese esternamente bagnata tutta quella verdura.

Anche gli organi che accumulano nei tessuti grande copia di acqua, e scarsamente e lentamente la lasciano sfuggire colla traspirazione, cedono all'azione dei vapori organici, capaci di penetrare profondamente nei tessuti, sforzando i succhi ad uscire dalle cellule, a rinversarsi negli spazi intercellulari e nei vasi, ed a trasudare anche all'esterno, attraverso cuticole le più impermeabili. Bastano 24 ore di azione dei vapori di cloroformio sopra la paletta di un fico d'India per vederne la buccia cosparsa esternamente di abbondanti goccioline di succo trasudato.

In una delle mie prove, paragonai due palette di fico d'India (*Cactus Opuntia*), tenute separatamente sotto campane di vetro, in ambiente umido: l'una paletta essendo esposta ai vapori di cloroformio, e l'altra essendo mantenuta in condizioni di aria umida normale. Le prove comparative durarono dal 25 luglio al 14 agosto 1911. Durante questi 21 giorni, il *Cactus* cloroformizzato continuò a trasudare abbondantemente sopra tutta la sua superficie, i succhi limpidi scorrendo giù in un recipiente dove venivano raccolti e misurati. La paletta trasudante si era rammollita in modo evidente; mentre il colore (più cupo che il verde ordinario) dimostrava il travasamento dei succhi nelle cavità intercellulari. La paletta normale, mantenuta nelle stesse condizioni di temperatura e di umidità, non mutò di colore, nè di consistenza, e non ebbe alcun segno di trasudamento. Le seguenti cifre riassumono i risultati di queste esperienze comparative:

	<i>Cactus</i> normale	<i>Cactus</i> cloroformiz- zato
Peso primitivo della paletta, 25 luglio . . . gr.	224.50	336.00
Peso alla fine dell'esper., 14 agosto . . . . "	215.80	257.09
Perdita di peso durante 21 giorni . . . . . "	8.70	78.91
Perdita di peso, p. % del peso primitivo . . .	3.87 %	23.48 %
Succo raccolto dal 25 luglio al 14 agosto . . gr.	0.58	67.26
Succo trasudato in 21 giorni, % del peso primitivo "	0.25 %	20.01 %

La paletta cloroformizzata di *Cactus Opuntia* ha emesso durante 21 giorni un quinto del suo peso di succo, mentre la paletta normale ne ha perduto una quantità insignificante, corrispondente a circa  $\frac{1}{400}$  del peso pri-

mitivo. A parità di peso primitivo, la paletta cloroformizzata ha perduto nei 21 giorni il sestuplo del peso perduto dalla paletta normale. Il paragone fra le percentuali nella perdita del peso totale e nella perdita di succo, dimostra che la diminuzione di peso dovuta alla traspirazione ed alla respirazione è stata quasi la medesima nelle due palette; la differenza grande sta tutta nel succo trasudato.

Si tratta, anche in questo caso, di trasudamento di *succo*, e non di sola acqua, attraverso tessuti e membrane che nelle usuali condizioni sono molto poco permeabili, tanto all'acqua liquida quanto al vapore acquoso. Infatti, il succo limpidissimo, che le palette di fico d'India trasudano sotto l'influenza del cloroformio, è ricco di sostanze disciolte. In un saggio fatto il 9 agosto, si trovò che 100 cc. del succo trasudato contenevano gr. 2.80 di estratto secco. Il trasudato, di lieve colore paglierino, aveva reazione acidula, senza però dare reazione di acido ossalico e di ossalati, e si dimostrava ricco di glucosio e di altre sostanze riducenti il liquido di Fehling. Il succo trasudato non sarebbe attivo, nè nel saccarificare l'amido, nè nello invertire il saccarosio; ma verso dei cubetti di bianco d'ovo solidificato sembra esercitare una lieve azione disgregante (<sup>1</sup>).

Delle molte altre prove da me fatte con frutta, con tuberi di patate, con legno fresco, nel quale è attivo il movimento dei succhi, dirò in una prossima comunicazione all'Accademia. Oltrechè con cloroformio e con altri liquidi volatili, non prodotti dalle piante, queste prove furono principalmente fatte sperimentando l'azione di un grande numero di olii essenziali.

I risultati concordano tutti nel dimostrare quanto sia pronta l'azione di queste essenze nel muovere l'acqua attraverso cellule e membrane, nel trasportare enzimi e sostanze solubili, risvegliando azioni enzimiche, mercè le quali vieppiù si accentua e si estende il movimento dei succhi. Necessariamente queste azioni debbono manifestarsi durante la vita normale delle piante: quando nell'interno dei tessuti, come avviene nelle conifere, si genera abbondantemente l'essenza di trementina; e quando in tante e così varie piante si generano altri olii essenziali, differenti per natura e costituzione, ma tutti simili nella capacità di penetrare profondamente nei tessuti, eccitandone prontamente l'attività. Ogni giorno più si estendono oggi le cognizioni sopra i glucosidi; i quali sono nelle piante molto più abbondanti di quanto pochi anni or sono si sospettava. Questi glucosidi, come è noto, sono decomponibili mediante azioni enzimiche; e nel decomorsi generano frequentemente sostanze volatili, eccitatrici di movimento nei succhi.

(<sup>1</sup>) R. Dubois sperimentò con una *Echeveria*, ed osservò il trasudamento sotto l'influenza dell'etere. Debbo dire che queste e le molte altre mie esperienze furono fatte prima che io avessi potute conoscere le pur troppo dimenticate esperienze di Dubois. L. Guignard accenna ad esperienze fatte da Dubois anche con *Cactus*.



Si viene così delineando una importante cagione di sempre rinnovato movimento dei succhi attraverso i tessuti, nei quali le essenze sono generate, o sui quali le essenze arrivano ad agire. Si manifesta una causa di azioni che cagionando anche impercettibili trapelamenti e trasudamenti, attivano le relazioni fra la pianta e l'esterno.

Si chiarisce sempre più il fatto che non è solo la pianta ad adattarsi all'ambiente; ma che con piccole e continue azioni, la pianta può anche modificare gli ambienti, nei quali deve attingere acqua ed alimenti, agire sopra altri organismi, e difendersi da numerosi e multiformi nemici e concorrenti.

**Matematica.** — *Sopra una classe di varietà algebriche a tre dimensioni con un gruppo  $\infty^2$  di trasformazioni birazionali in sè.* Nota di GAETANO SCORZA, presentata dal Corrispondente G. CASTELNUOVO.

Circa un anno fa, in seguito a un consiglio del prof. Castelnuovo e alla lettura delle recenti e importantissime Memorie dei prof. Enriques e Severi, Bagnera e De-Franchis sulle superficie iperellittiche (<sup>1</sup>), che hanno fatto compiere progressi essenziali alla teoria delle funzioni abeliane di due variabili, mi proposi lo studio delle varietà a tre dimensioni, che ammettono una rappresentazione parametrica per funzioni meromorfe di tre variabili sei volte periodiche. Ben presto, però, le mie ricerche furono interrotte, nè ancora ho potuto riprenderle con calma.

Ma poichè di una parte di esse si può dare facilmente una esposizione indipendente da tutto il resto, non credo inutile pubblicarne qui i risultati: solo che, per non estendermi troppo e, anche, per non ripetere con lievi mutamenti argomentazioni che già si trovano in una delle Memorie suddette, tralascierò tutte quelle dimostrazioni che, da chiunque la conosca, possono essere facilmente ricostruite.

1. Sia  $V$  una varietà algebrica a tre dimensioni che ammette un gruppo algebrico continuo doppiamente infinito di trasformazioni birazionali in sè; e a proposito di questo gruppo, che indicheremo con  $G$ , supponiamo:

$\alpha$ ) che sia abeliano;

(<sup>1</sup>) Enriques e Severi, *Mémoire sur les surfaces hyperelliptiques* (Acta Mathem., tomi 32 e 33); Bagnera e De Franchis, *Le superficie algebriche* ecc. (Memorie della Soc. it. delle Scienze, detta dei XL, ser. 3<sup>a</sup>, tom. 15) e *Le nombre  $p$  de M. Picard* etc. (Rend. del Circ. Mat. di Palermo, tom. 30). Di queste ultime due Memorie, la prima, quando occorrerà citarla, sarà indicata con (A).

$\beta$ ) che non contenga infinite operazioni con  $\infty^2$  punti uniti ciascuna. Allora è facile dimostrare che:

*La varietà  $V$  contiene un fascio (razionale o non) di superficie iperellittiche di rango 1, e la sua irregolarità superficiale  $q$  è non minore di 2.*

Per questo osserviamo in primo luogo che  $G$  considerato come varietà  $\infty^2$  delle sue operazioni, è una varietà iperellittica di rango 1; poichè la moltiplicazione di tutte le operazioni di  $G$  per una determinata di esse, diciamo  $T$ , dà luogo a una *trasformazione* di  $G$  in sè stesso, che, al variare di  $T$  entro  $G$ , descrive un gruppo continuo abeliano a due parametri, assolutamente transitivo <sup>(1)</sup>. Segue che  $G$  ammette due integrali semplici di prima specie,  $u$  e  $v$ .

Poi, se chiamiamo  $X$  un punto generico di  $V$ , e  $q_x$  il luogo delle posizioni ove esso è portato dalle varie operazioni di  $G$ , è facile accorgersi, per l'ipotesi  $\beta$ ), che la dimensione di  $q_x$  è precisamente 2 e che  $X$  è portato in ogni punto di  $q_x$  da una sola operazione di  $G$ ; quindi  $q_x$  è una superficie iperellittica di rango 1.

Ma allora, se fissiamo su  $V$  una curva algebrica irriducibile  $C$ , che non giaccia sopra nessuna delle  $\infty^1$  superficie  $q$ , e sono  $O_1, O_2, \dots, O_m$  i punti in cui essa interseca  $q_x$ , le  $m$  operazioni di  $G$  che portano  $O_1, O_2, \dots, O_m$  in  $X$  sono ben determinate, e le somme,  $u'$  e  $v'$  <sup>(2)</sup>, dei valori degli integrali  $u$  e  $v$ , che ad esse competono, sono due integrali di Picard di prima specie, della varietà  $V$ ; quindi, per l'irregolarità superficiale  $q$  di  $V$ , si avrà appunto la disuguaglianza  $q \geq 2$ .

2. Se  $F$  è una qualunque superficie tracciata su  $V$ ,  $u'$  e  $v'$  saranno su  $F$  due integrali semplici di prima specie con quattro paia di periodi funzionalmente indipendenti: ma allora, per il teorema di inversione generalizzato, vi è su  $F$  soltanto un numero finito di punti in cui  $u'$  e  $v'$  assumano valori prefissati, e quindi le equazioni

$$u' = h, \quad v' = k$$

rappresentano sulla  $V$ , al variare delle costanti  $h$  e  $k$ , una congruenza (lineare) di curve *algebriche* o irriducibili o spezzate in parti costituenti a loro volta una nuova congruenza lineare.

<sup>(1)</sup> Severi, *Sulle superficie algebriche ecc.* (Atti del R. Ist. Veneto, tom. LXVII, 1907-1908).

<sup>(2)</sup> Notisi che nessuno degli integrali  $u'$  e  $v'$  può ridursi a una costante e che, per conseguenza,  $u'$  e  $v'$  sono linearmente (anzi, funzionalmente) indipendenti. Per convincersene, basta ricordare che la determinazione delle operazioni di  $G$  mediante le coppie di valori (incongrue) degli integrali  $u$  e  $v$  può farsi in modo che, se a due operazioni di  $G$  corrispondono le coppie  $(u_1, v_1)$  e  $(u_2, v_2)$ , al loro prodotto corrisponda la coppia  $(u_1 + u_2, v_1 + v_2)$ .



Dall'osservazione richiamata nella nota a piè di pagina è facile dedurre che ogni curva di quest'ultima congruenza (quando occorra considerarla) è portata da un'operazione di  $G$ , che non la lasci ferma, in un'altra curva della congruenza stessa; dunque codeste curve sono tutte birazionalmente identiche. Poi la loro varietà, potendo riferirsi biunivocamente ai gruppi di un'involuzione situata sopra una superficie iperellittica di rango 1 (cioè sopra una delle superficie  $\varrho$ ) e possedendo due integrali semplici di prima specie, è essa stessa iperellittica di rango 1; dunque:

*La varietà  $V$  contiene una congruenza lineare iperellittica di rango 1 di curve irriducibili  $C$ , che sono tutte birazionalmente identiche.*

Notisi che se  $n$  è il numero dei punti comuni a una curva  $C$  e a una superficie  $\varrho$ , esistono  $n$  operazioni di  $G$  che mutano in sè (la  $\varrho$ , la  $C$  e) questo gruppo di punti. Esse costituiscono un sottogruppo di  $G$  (d'ordine finito abeliano e transitivo).

3. Adesso supponiamo che le curve  $C$  siano ellittiche; allora, come risulterà dai numeri seguenti, è facile procedere a una determinazione completa della varietà  $V$ .

Infatti, se si tornano a considerare gli integrali  $u$  e  $v$  appartenenti a  $G$ , e poi, fissata una curva  $C$ , si chiama  $w$  il suo integrale di prima specie, si trova, con un ragionamento noto [cfr. (A), pp. 290-291], che le coordinate  $(xyzt)$  del punto generico di  $V$  (supposto, com'è lecito, che  $V$  sia immersa in uno spazio a quattro dimensioni) sono funzioni meromorfe sestuplamente periodiche dei parametri  $u, v, w$

$$(1) \quad x = \varphi_1(uvw), \quad y = \varphi_2(uvw), \quad z = \varphi_3(uvw), \quad t = \varphi_4(uvw),$$

e che a uno stesso punto  $(xyzt)$  di  $V$  corrispondono  $n$  terne incongrue di valori dei parametri  $u, v$  e  $w$ , deducibili da una qualunque di esse mediante sostituzioni lineari a coefficienti indipendenti da  $x, y, z$  e  $t$ .

Ciò val quanto dire che  $V$  rappresenta un'involuzione appartenente a una varietà abeliana  $\Phi$  di rango 1 <sup>(1)</sup>, generata da un gruppo finito,  $H$ , di trasformazioni birazionali di  $\Phi$  in sè stessa. L'ordine  $r$  di questo gruppo, ossia il grado di quella involuzione, è poi un divisore di  $n$  ( $\leq n$ ).

Poichè  $V$  rappresenta un'involuzione appartenente a una varietà abeliana  $\Phi$  di rango 1, l'irregolarità superficiale  $q$  ( $\geq 2$ ) di  $V$ , non potendo superare quella di  $\Phi$ , è  $\leq 3$ .

(<sup>1</sup>) Crediamo inutile fermarci a dichiarare il senso ovvio di questa denominazione analoga a quella già introdotta per le superficie iperellittiche dai sigg. Enriques e Severi; piuttosto, poichè ciò interessa per quel che si afferma al principio del n. 7, osserveremo che se si scrivessero effettivamente le sostituzioni lineari di cui si parla nel testo, dalla loro forma si dedurrebbe immediatamente che: l'involuzione su  $\Phi$  rappresentata da  $V$  è priva di punti uniti.

Se  $q=3$  è facile riconoscere che  $V$  è anch'essa una varietà abeliana di rango 1; se  $q=2$ , a tutte le sostituzioni di  $H$  può darsi l'aspetto

$$(2) \quad u' = u + \delta_1, \quad v' = v + \delta_2, \quad w' = \lambda w.$$

Anzi, poichè in tal caso  $H$  è ciclico, nelle (2) si può immaginare che  $\lambda$  sia radice primitiva  $r^{ma}$  dell'unità e che la (1) sia appunto l'operazione generatrice di  $H$  [cfr. (A), pag. 265].

Abbiamo pertanto il teorema:

*La nostra varietà  $V$ , nell'ipotesi che le  $C$  siano curve ellittiche, o è una varietà abeliana di rango 1, o rappresenta un'involuzione generata sopra una tale varietà da un gruppo finito ciclico di trasformazioni birazionali.*

Nel primo caso l'irregolarità superficiale  $q$  di  $V$  è uguale a 3; nel secondo è uguale a 2. Quando  $q=3$ , l'integrale semplice di prima specie che  $V$  ammette oltre  $u$  e  $v$  deve mantenersi costante lungo ogni superficie  $\varrho$  e coincidere con un integrale di prima specie relativo al fascio delle  $\varrho$ : d'altro canto ogni integrale di prima specie di questo fascio dà luogo a un integrale dello stesso tipo di  $V$ , dunque possiamo dire che nel primo caso il fascio delle superficie  $\varrho$  è di genere 1, e nel secondo di genere zero.

Anche il genere geometrico tridimensionale di  $V$  nel primo caso è 1 e nel secondo è zero.

Di queste due affermazioni la prima si giustifica subito, con un notissimo ragionamento, per via trascendente; la seconda, in conformità di una utile osservazione dovuta ai sigg. Bagnera e De Franchis [(A), pag. 264], può dedursi dal fatto che la (2) non è una sostituzione unimodulare.

4. Poniamoci ora nel caso che  $V$  rappresenti un'involuzione generata sopra una varietà abeliana  $\Phi$  di rango 1 da un gruppo ciclico (finito)  $H$  di trasformazioni birazionali, costituito dalle successive potenze della (2) e sia

$$(3) \quad \begin{vmatrix} \Omega_1 & \Omega_2 & \Omega_3 & \Omega_4 & \Omega_5 & \Omega_6 \\ \Omega'_1 & \Omega'_2 & \Omega'_3 & \Omega'_4 & \Omega'_5 & \Omega'_6 \\ \Omega''_1 & \Omega''_2 & \Omega''_3 & \Omega''_4 & \Omega''_5 & \Omega''_6 \end{vmatrix}$$

la tabella dei periodi delle funzioni abeliane che danno le rappresentazioni parametriche di  $V$  e  $\Phi$ .

Se nelle (2)  $u, v$  e  $w$  aumentano di un sistema simultaneo di periodi, lo stesso deve accadere di  $u', v', w'$ : dunque, indicando con le  $a_{si}$  degli interi convenienti, debbono sussistere delle uguaglianze del tipo:

$$(4) \quad \Omega_s = \sum_{i=1}^{i=6} a_{si} \Omega_i, \quad \Omega'_s = \sum_{i=1}^{i=6} a_{si} \Omega'_i, \quad \lambda \Omega''_s = \sum_{i=1}^{i=6} a_{si} \Omega''_i \quad (s=1, \dots, 6).$$



Segue che se si considera l'equazione sestica (*caratteristica*, secondo una nota denominazione dei sigg. Bagnera e De Franchis)

$$(5) \quad \begin{vmatrix} a_{11} - \varrho & a_{12} & a_{13} & a_{14} & a_{15} & a_{16} \\ a_{21} & a_{22} - \varrho & a_{23} & a_{24} & a_{25} & a_{26} \\ . & . & . & . & . & . \\ a_{61} & a_{62} & a_{63} & a_{64} & a_{65} & a_{66} - \varrho \end{vmatrix} = 0,$$

questa deve essere soddisfatta tanto per  $\varrho = 1$ , quanto per  $\varrho = \lambda$ .

Diciamo  $h (\leq 5)$  la caratteristica del determinante (nullo) che si ottiene dal primo membro della (5) facendovi  $\varrho = 1$ ; e dimostriamo che si ha precisamente  $h = 2$ .

Infatti, se fosse  $h = 5$ , dalle equazioni (4) si ricaverebbero pei rapporti delle  $\Omega$  (o delle  $\Omega'$ ) valori reali, ciò che è assurdo; nè può essere  $h = 1$ , poichè in tal caso la radice  $\varrho = 1$  sarebbe quintupla (almeno) per l'equazione (5) e  $\lambda$  sarebbe reale. Ma  $\lambda$  è indice primitiva  $r^{\text{ma}}$  dell'unità ( $r > 1$ ): dunque sarebbe  $\lambda = -1$  e l'equazione (5) avrebbe una radice esattamente quintupla in  $\varrho = 1$  e una radice semplice in  $\varrho = -1$ . Allora per  $\varrho = -1$  la caratteristica del determinante costituente il primo membro della (5) sarebbe uguale a 5 e quindi le (4) fornirebbero per i rapporti delle  $\Omega''$  dei valori reali.

Supponiamo che sia  $h = 4$ .

Allora fra le sei  $\Omega$  passano 4 relazioni lineari omogenee indipendenti a coefficienti interi; quindi, secondo un noto procedimento di Weierstrass, le  $\Omega$  possono esprimersi come combinazioni lineari omogenee a coefficienti interi di due periodi  $\omega_1$  e  $\omega_2$ . E poichè fra le sei  $\Omega'$  passano le *stesse* 4 relazioni, anche le  $\Omega'$  possono esprimersi mediante le *stesse* combinazioni lineari omogenee a coefficienti interi di due periodi  $\omega'_1$  e  $\omega'_2$ .

Ma allora, procedendo per addizioni e sottrazioni, alla tabella dei periodi può darsi l'aspetto:

$$\begin{vmatrix} x_1 & x_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ x'_1 & x'_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ x''_1 & x''_2 & x''_3 & x''_4 & x''_5 & x''_6 \end{vmatrix}$$

e quindi è nullo il determinante formato con le parti reali e le parti immaginarie dei periodi: ciò che è notoriamente assurdo.

Un ragionamento del tutto analogo porta alla conclusione che non può essere nemmeno  $h = 3$ , e quindi resta stabilito, come volevasi, che  $h = 2$ .

Il fatto che  $h = 2$ , posto a riscontro con una osservazione precedente, mostra che  $\varrho = 1$  è radice esattamente quadrupla per l'equazione (5): dunque

$\lambda$  è radice primitiva  $r^{\text{ma}}$  dell'unità soddisfacente a un'equazione quadratica a coefficienti interi.

Ciò porta che su  $\lambda$  possono esser fatte soltanto le ipotesi

$$\lambda = -1, i, -i, \varepsilon, -\varepsilon, \varepsilon^2, -\varepsilon^2 \quad \left( \varepsilon = e^{\frac{2\pi i}{3}} \right)$$

o anche (come si vede, mutando, in caso, l'operazione generatrice di H)

$$\lambda = -1, i, \varepsilon, -\varepsilon.$$

In corrispondenza si ha

$$r = 2, 4, 3, 6.$$

5. Arrivati a questo punto un'analisi aritmetica che non presenta nessuna difficoltà, poichè del tutto analoga a un'altra già compiuta dai professori Bagnera e De Franchis, porta ad una enumerazione precisa dei tipi della varietà V considerata.

Noi ci contenteremo di consegnarne qui i risultati in un quadro che assegna per ogni tipo l'aspetto particolare che può darsi alla tabella dei periodi e all'operazione generatrice del gruppo H, il valore  $r$  dell'ordine di H e il valore  $n$  del numero dei punti comuni a una superficie  $q$  e una curva C, o (estendendo una nota denominazione del prof. Enriques) del *determinante* della varietà V.

Nel numero seguente accenneremo poi come possa ricavarsi caso per caso il valore di  $n$  dall'esame *diretto* della tabella dei periodi e dell'operazione generatrice di H.

Le prime due righe della tabella dei periodi le abbiamo sempre ridotte alla forma

$$(6) \quad \begin{aligned} &\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4, 0, 0 \\ &\omega'_1, \omega'_2, \omega'_3, \omega'_4, 0, 0; \end{aligned}$$

quindi per brevità nella colonna del quadro che riguarda tale tabella si trova registrata soltanto la terza riga. Le prime due son sempre sottintese e son sempre date dalle (6).

Infine non occorre fermarsi a chiarire quali siano le condizioni necessarie e sufficienti cui debbono soddisfare i periodi per l'esistenza delle relative funzioni abeliane e quindi delle corrispondenti varietà V: esse risultano da teorie generali notissime e classiche. Osserveremo solo che le varietà V, *quando esistono*, sono *singolari*, in un senso che è l'ovvia generalizzazione di quello in cui tale parola è adoperata dallo Humbert nel caso delle funzioni e delle superficie iperellittiche.



Numero d'ordine dei tipi	TABELLA DEI PERIODI	OPERAZIONE GENERATRICE di H	VALORE di $r$	VALORE di $n$
I	$ 0, 0, 0, 0, \omega, \omega' $	$u' = u + \frac{\omega_1}{2}, v' = v + \frac{\omega_1'}{2}, w' = -w$	2	2
II	$ 0, 0, 0, \frac{\omega}{2}, \omega, \omega' $	"	"	4
III	$ 0, 0, \frac{\omega}{2}, \frac{\omega'}{2}, \omega, \omega' $	"	"	8
IV	$ 0, 0, 0, 0, \omega, i\omega $	$u' = u + \frac{\omega_1}{4}, v' = v + \frac{\omega_1'}{4}, w' = iw$	4	4
V	$ 0, 0, 0, \frac{1+i}{2}\omega, \omega, i\omega $	"	"	8
VI	$ 0, 0, 0, 0, \omega, \varepsilon\omega $	$u' = u + \frac{\omega_1}{3}, v' = v + \frac{\omega_1'}{3}, w' = \varepsilon w$	3	3
VII	$ 0, 0, 0, \frac{1-\varepsilon}{3}\omega, \omega, \varepsilon\omega $	"	"	9
VIII	$ 0, 0, 0, 0, \omega, \varepsilon\omega $	$u' = u + \frac{\omega_1}{6}, v' = v + \frac{\omega_1'}{6}, w' = -\varepsilon w$	6	6

6. Per dimostrare che, per es., per il tipo II,  $n=4$ , si osserverà che se le (1) sono le equazioni che danno la rappresentazione parametrica della corrispondente varietà V, una curva C è rappresentata da:

$$x = \varphi_1(\bar{u}, \bar{v}, w), \quad y = \varphi_2(\bar{u}, \bar{v}, w), \quad z = \varphi_3(\bar{u}, \bar{v}, w), \quad t = \varphi_4(\bar{u}, \bar{v}, w)$$

e una superficie  $\varrho$  da:

$$x = \varphi_1(u, v, \bar{w}), \quad y = \varphi_2(u, v, \bar{w}), \quad z = \varphi_3(u, v, \bar{w}), \quad t = \varphi_4(u, v, \bar{w})$$

$\bar{u}$ ,  $\bar{v}$  e  $\bar{w}$  indicando in ogni caso valori quali si vogliano, ma determinati, di  $u$ ,  $v$  o  $w$  <sup>(1)</sup>.

Trovare allora il valore di  $n$ , atteso che  $x, y, z$  e  $t$  si mutano in sè per le operazioni di H, equivale a trovare in quante maniere distinte si può soddisfare con  $u, v$  e  $w$  alle congruenze (rispetto ai periodi della tabella II come moduli)

$$\bar{u} \equiv u, \quad \bar{v} \equiv v, \quad w \equiv \bar{w},$$

oppure

$$\bar{u} \equiv u + \frac{\omega_1}{2}, \quad \bar{v} \equiv v + \frac{\omega_1'}{2}, \quad w \equiv -\bar{w}.$$

(<sup>1</sup>) Notisi che le  $\varphi_i(\bar{u}, \bar{v}, w)$  sono funzioni ellittiche coi periodi  $\omega, \omega'$  e che le  $\varphi_i(u, v, \bar{w})$  sono funzioni iperellittiche coi periodi

$$\left| \begin{array}{l} \omega_1, \omega_2, \omega_3, 2\omega_4 \\ \omega_1', \omega_2', \omega_3', 2\omega_4' \end{array} \right|.$$

Ciò porta che sulla curva  $C$  considerata i punti richiesti sono quelli che corrispondono ai valori  $\bar{w}$ ,  $-\bar{w}$ ,  $\bar{w} + \frac{\omega}{2}$  e  $-\bar{w} + \frac{\omega}{2}$  del parametro  $w$ .

7. Come è noto [(A), pag. 291] dei sette tipi di superficie iperellittiche di genere zero due soli sono equivalenti a piani doppi: qui si può dimostrare invece che:

*Degli otto tipi di varietà  $V$  più sopra classificati nessuno è, in generale, equivalente ad uno spazio doppio.*

E infatti supponiamo, se è possibile, che una di codeste varietà sia equivalente ad uno spazio doppio e diciamola  $V$ . Allora  $V$  è sostegno di una involuzione (razionale) di coppie di punti, che determina una trasformazione birazionale di  $V$  in se stessa.

Se  $x$  e  $x'$  sono due punti corrispondenti in codesta trasformazione e  $u'$ ,  $v'$  sono i valori degli integrali di prima specie di  $V$  in  $x'$ ,  $u$  e  $v$  i valori degli integrali stessi in  $x$ ,  $u'$  e  $v'$  si possono considerare come i valori, nel posto  $x$ , di due altri integrali semplici di prima specie: quindi  $u'$  e  $v'$  sono combinazioni lineari di  $u$  e  $v$ . Ma allora per la trasformazione in discorso quelle che abbiamo più sopra chiamate le linee  $C$  di  $V$  non fanno che scambiarsi fra di loro e l'involuzione di coppie di punti su  $V$  si rispecchia in un'involuzione di coppie di curve entro la congruenza delle  $C$ ; o, in altri termini, nella supposta rappresentazione di  $V$  sopra uno spazio doppio, le curve  $C$  si rappresentano a coppie sulle curve di una congruenza lineare appartenente allo spazio. Ma questa congruenza, per il classico teorema di Castelnuovo sulla razionalità delle involuzioni piane, è razionale, dunque la congruenza iperellittica di rango 1 delle curve  $C$  sarebbe sostegno di una involuzione razionale di coppie di curve. Ora i moduli di questa congruenza sono affatto generali, e una superficie iperellittica di rango 1 a moduli generali non contiene involuzioni razionali di coppie di punti, dunque ecc.

8. Riassumendo i risultati ottenuti possiamo pertanto enunciare il teorema:

*Se alla varietà  $V$  dotata del gruppo  $G$  di trasformazioni birazionali in sè si impone la condizione che le curve  $C$  siano ellittiche, essa non può essere che una varietà abeliana di rango 1 oppure una varietà di uno degli otto tipi descritti al n°. 7. Di questi nessuno è equivalente a uno spazio doppio e gli ultimi cinque non possono aversi se non supponendo che le curve  $C$  siano armoniche (tipi IV e V) o equianarmoniche (tipi VI, VII e VIII).*



Fisica. — *Influenza delle scariche oscillatorie e delle onde elettriche sulla rapidità di smorzamento delle oscillazioni torsionali di fili di ferro* <sup>(1)</sup>. Nota riassuntiva del prof. ERNESTO DRAGO, presentata del Socio P. BLASERNA.

6. In tutte le ricerche riferite in una Nota precedente molte volte dovevano rigettarsi i risultati ottenuti perchè mancava il funzionamento regolare della disposizione sperimentale. Per tale ragione si pensò di modificare il circuito delle scariche oscillatorie adoperando un rocchetto di 30 cm. di scintilla ed un interruttore Foucault. Le serie di osservazioni consegnate nella seguente tabella furono eseguite contando come al solito il numero delle oscillazioni semplici torsionali eseguite dal filo di ferro perchè l'ampiezza da 7°29'38" si riducesse a 6°13'.

Data ed ora delle esperienze				Senza scariche	Con le scariche	Senza scariche
19 ottobre 1911	—	8 <sup>h</sup>	. . . .	78 <sup>(2)</sup>	87	70
19	"	" — 14	. . . .	64	82	72
20	"	" — 14	. . . .	62	72	64
25	"	" — 15	. . . .	64	76	70
26	"	" — 8	. . . .	78	88	69
26	"	" — 15	. . . .	72	83	70
27	"	" — 13 <sup>h</sup> 30 <sup>m</sup>	. . . .	65	68	67
29	"	" — 15	. . . .	62	70	61

7. Dalle numerose esperienze emerse che non la sola regolarità del funzionamento della disposizione sperimentale aveva influenza sulla rapidità dello smorzamento delle oscillazioni torsionali del filo di ferro, ma la rapidità stessa con cui si succedevano le scariche oscillatorie. Ed in proposito mi pare opportuno ricordare che Tomlinson trovava *sempre aumenti* di attrito interno del filo di ferro inviando nel solenoide magnetizzante: 1° *corrente continua*, 2° *corrente intermittente*, 3° *corrente invertita*. L'autore concluse dalle sue ricerche che l'aumento raggiungeva un massimo quando gli inver-

(<sup>1</sup>) Lavoro eseguito nell'Istituto Fisico della R. Università di Catania.

(<sup>2</sup>) Le esperienze esposte nella seguente Nota sono state eseguite con un filo di ferro

timenti di corrente erano fatti al principio ed alla fine di ogni oscillazione semplice. Tutto ciò m'indusse a cercare in qual modo fosse modificata la rapidità di smorzamento quando s'inviavano nella spirale magnetizzante serie di scariche oscillatorie separate da pause più o meno lunghe. Per tale scopo s'interrompeva a mano la corrente nel primario del rocchetto ad intervalli costanti di tempo che venivano segnati da un metronomo.

Le curve della fig. 1 mostrano l'andamento generale di detta modificazione e sono state costruite prendendo come ascisse numeri proporzionali alle ampiezze d'oscillazione e per ordinate i numeri corrispondenti delle oscillazioni, contate dall'ampiezza iniziale di  $7^{\circ}29'38''$ .

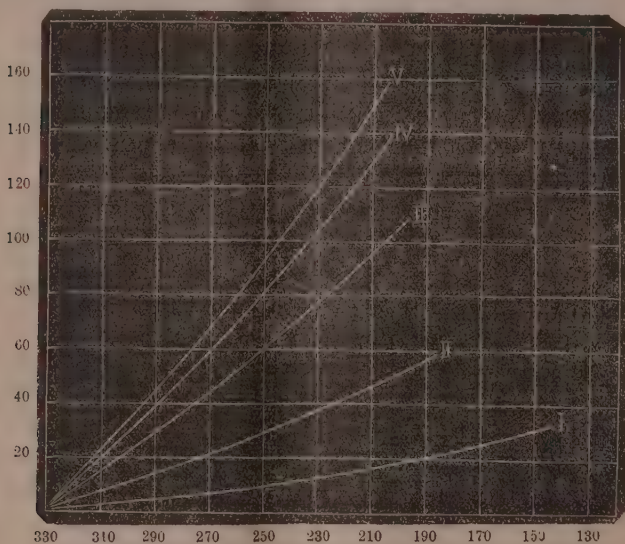


FIG. 1.

La curva I è stata ottenuta con l'inviare la serie di scariche oscillatorie nella spirale magnetizzante al principio ed alla fine di ogni oscillazione semplice del filo e cioè ad intervalli di tempo di  $17^{\text{s}},80$ . Essa corrisponde allo smorzamento massimo. La curva II rappresenta l'andamento della rapidità di smorzamento quando i treni di scariche oscillatorie s'inviavano ad intervalli costanti di  $4^{\text{s}}$ , e la curva III ad intervalli di  $1^{\text{s}}$ . La IV è la *curva normale* ottenuta senza l'azione delle scariche oscillatorie, e finalmente la curva V rappresenta l'andamento del fenomeno quando si faceva funzionare l'interruttore Foucault con il minor numero d'interruzioni possibili (circa 6 al secondo). Furono anche fatte delle esperienze regolando il detto interruttore in modo che desse il maggior numero possibile di interruzioni. In tal caso la curva rappresentativa non riuscì abbastanza distinta dalla V; ma fu



però sensibilmente notata una ulteriore diminuzione nella rapidità di smorzamento. Infatti facendo funzionare l'interruttore con il minor numero d'interruzioni, si contarono 49 oscillazioni semplici fra i soliti limiti d'ampiezza riferiti precedentemente, 51 facendo funzionare il medesimo con il maggior numero d'interruzioni e 50 se ne ebbero per riprova nelle condizioni di prima.

In considerazione dei risultati ottenuti si cercò di far funzionare l'interruttore in modo che esso desse un numero di interruzioni incapaci di turbare la rapidità dello smorzamento. Questo valore *critico* del numero d'interruzioni a secondo, per il quale non veniva alterata la rapidità suddetta risultò 2 o 3 circa, come si rileva dal seguente specchietto ove nella colonna N si è indicato il numero d'interruzioni per secondo:

Data ed ora delle esperienze	N	Senza scariche	Con le scariche	Senza scariche
20 gennaio 1911 — 16 <sup>h</sup> 15 <sup>m</sup> . . .	2	49	48	47
21     "     "     — 14 30 . . .	3	48	46	—
25     "     "     — 15 30 . . .	2	48	50	47

8. Adoperando l'interruttore Wehnelt invece del Foucault, si trovò una maggiore diminuzione della rapidità di smorzamento sotto l'azione delle scariche oscillatorie.

Analoga diminuzione produssero le correnti alternate a 50 periodi circa. In un campo magnetico efficace di 26 gauss circa si contarono 67 oscillazioni fra i soliti limiti di ampiezza, e lo stesso numero 61 prima e dopo l'eccitazione del campo.

Queste stesse ricerche furono ripetute servendosi delle scariche oscillatorie ad alto potenziale, le quali erano generate adoperando la nota disposizione, e cioè collegando gli estremi del secondario di un trasformatore Tesla con la spirale magnetizzante, mentre il primario era al solito inserito nel circuito oscillante. In questo modo si ebbe sempre un *aumento* della rapidità di smorzamento come risulta dal quadro seguente:

Data ed ora delle esperienze	Senza scariche	Con le scariche	Senza scariche
6 dicembre 1910 — 15 <sup>h</sup> . . .	73	42	72
31 marzo 1911 — 17 <sup>h</sup> 20 <sup>m</sup> . . .	39 <sup>(1)</sup>	30	40
2 giugno 1911 — 17 <sup>h</sup> . . .	45	33	46

(<sup>1</sup>) I numeri relativi alle esperienze del 31 Marzo e del 2 Giugno si dovettero contare fra limiti d'ampiezza più vicini dei soliti.

La curva II della fig. 2, situata molto al disotto della *curva normale* I si riferisce ai risultati completi dell'esperienza del 2 giugno 1911.

Un attento esame della disposizione sperimentale mostrò che tale aumento non poteva essere attribuito a cause secondarie dipendenti da scintille parassite come avveniva nelle esperienze preliminari riferite nella Nota precedente.

9. Vari tentativi di ricerche furono fatte dapprima infruttuosamente per vedere se le onde elettriche potessero avere influenza sulla rapidità dello smorzamento predetto.

L'apparecchio generatore delle onde era lo stesso di quello che serviva per le scariche oscillatorie con la sola differenza che la spirale magnetizzante venne staccata dal circuito oscillante, e messa in comunicazione ad un estremo con un'antenna di 3 metri ed all'altro con il suolo. Al posto della spirale magnetizzante se ne inserì una eguale situata molto vicina all'apparecchio di trasmissione, il cui oscillatore fu analogamente messo in comunicazione con un'altra antenna di 3 metri e con il suolo. Si ebbero risultati sperimentali sicuri quando vennero adoperate spirali abbastanza strette (13 mm. di diametro).

Le esperienze procedevano nella maniera consueta come per le scariche oscillatorie ed i primi risultati sono consegnati nella seguente tabella:

Data ed ora delle esperienze		Senza onde	Con le onde	Senza onde
5 novembre 1910	— 15 <sup>h</sup> 50 <sup>m</sup>	. . . . 68	60	77
9       "       "	— 15 20	. . . . 61	52	65
11       "       "	— 9 10	. . . . 79	64	74
11       "       "	— 14 50	. . . . 65	54	56
12       "       "	— 15	. . . . 59	54	65
13       "       "	— 8 52	. . . . 78	63	70
14       "       "	— 8 15	. . . . 78	60	69
14       "       "	— 15 5	. . . . 62	50	58
15       "       "	— 15 30	. . . . 77	68	75
21 dicembre 1911	— 15	. . . . 67	59	65

Facendo i calcoli necessari e tenendo conto dei valori medii ottenuti, prima e dopo l'eccitazione delle onde elettriche, risulta che il numero delle oscillazioni si riduce in media al 15 % circa sotto l'azione delle onde. Anche isolando dal suolo la spirale magnetizzante si ebbero risultati positivi, ma certamente la percentuale era molto più piccola.



Adoperando l'interruttore Wehnelt invece del Foucault si ebbero i risultati consegnati nel quadro seguente:

Data ed ora delle esperienze				Senza onde	Con le onde	Senza onde	Percentuale dell'aumento
12	gennaio	1911	— 15 <sup>h</sup> 30 <sup>m</sup>	. . . 52	48	49	5,0
13	"	"	— 15 40	. . . 46	45	46	2,2
15	"	"	— 15 25	. . . 49	46	49	6,1
16	"	"	— 14 55	. . . 48	43	47	9,5
				MEDIA . . .			5,7

Sembra in tal modo che aumentando il numero d'interruzioni per secondo, riesca più piccolo l'aumento della rapidità dello smorzamento.

Ma poichè con le scariche oscillatorie si era trovato un massimo di smorzamento quando s'inviavano le medesime nella spirale magnetizzante al principio ed alla fine di ogni oscillazione semplice del filo, si credette opportuno di ripetere le stesse esperienze con le onde elettriche e si ottennero i risultati consegnati nel seguente specchietto:

Data delle esperienze				Senza onde	Con le onde	Senza onde	Percentuale dell'aumento
26	gennaio	1911	. . . . .	45	37	49	21,3
27	"	"	. . . . .	51	41	49	18,0
				Media . . .			19,6

Così, come era da aspettarsi, si ebbe un massimo nella rapidità di smorzamento.

Esperienze con le onde elettriche furono anche fatte adoperando la spirale magnetizzante di 4 cm. di diametro fornita di apparecchio refrigerante in cui scorreva olio pesante. In questo caso l'influenza esercitata dal dielettrico nella produzione del fenomeno in esame parve evidente, perchè si contano 80 oscillazioni senza le onde, 77 con le onde e 79 nelle condizioni di prima.

10. Le esperienze fatte con i fili di ferro furono ripetute con tre fili di rame ricotto mediante la corrente elettrica e dei diametri di 0,46 mm., 0,35 mm., 0,33 mm. rispettivamente. Tanto le scariche oscillatorie quanto le onde elettriche non influenzarono sensibilmente la rapidità delle oscillazioni torsionali dei detti fili. Con ciò veniva allontanato il sospetto che alcuni dei fenomeni osservati fossero stati determinati da eventuali correnti di Foucault, che tuttavia sarebbero state molto attenuate, dato lo spessore dei fili di ferro adoperati (<sup>1</sup>).

(<sup>1</sup>) Guye e B. Herzfeld, *C. R. T.*, CXXXVI, pag. 957 (1903).

Per tentare di dare spiegazione dei fenomeni suddetti il filo di ferro oscillante fu sottoposto ad un campo longitudinale costante di circa 26 gauss, e le esperienze mostrarono in tali condizioni, come è noto, diminuzione nella rapidità di smorzamento. Però mi fu dato constatare che all'atto dello stabilimento e dell'annullamento della corrente magnetizzante si aveva un aumento nella rapidità di smorzamento.

Nella prima colonna della seguente tabella sono riportate le differenze fra le ampiezze consecutive lette sulla scala, quando il filo oscillava nel campo magnetico terrestre, nella seconda colonna le stesse differenze quando però il filo era sottoposto al campo magnetizzante predetto di 26 gauss, e nella terza quelle che si ottenevano dopo l'interruzione della corrente magnetizzante.

	Campo magnetico terrestre	Campo magnetico 26 g.	Campo magnetico terrestre
1 . . . . .	1,1	<b>1,7</b>	<b>2,2</b>
2 . . . . .	1,1	1,3	2,0
3 . . . . .	1,0	1,0	1,1
4 . . . . .	1,1	1,0	—
5 . . . . .	1,1	1,0	—

Si vede che le differenze si aggirano intorno ad 1,1 ma appena chiuso il circuito si ottiene la differenza 1,7. Questa va poi diminuendo, ma alla apertura del circuito cresce di nuovo al valore 2,2. Tale fatto mostra, come è noto, che lo spostamento delle molecole dalle loro posizioni di equilibrio deve avvenire con dissipazione di energia.

Maggiore aumento nella rapidità di smorzamento si deve quindi avere facendo oscillare il filo in un campo magnetico longitudinale variabile, e tale aumento deve raggiungere un massimo quando le variazioni del campo avvengono nell'istante in cui il filo di ferro presenta la deformazione più grande.

Ora perchè la diminuzione della rapidità di smorzamento è indipendente dalla direzione del campo magnetico longitudinale costante, mi sembra evidente che le scariche oscillatorie debbano produrre il medesimo effetto quando si succedano con molta regolarità e continuità. Lo stesso si può dire per le correnti alternate.

In proposito la spezzata III della fig. 2 mostra che sospendendo d'inviare nella spirale magnetizzante le scariche oscillatorie anche per qualche breve periodo di tempo, i punti rappresentativi delle ampiezze di oscillazione A, C, E, G si abbassano bruscamente in H, L, N, P al di sotto della *curva normale* I e i punti I, M, O s'innalzano analogamente in B, D, E tornando

ad eccitare le scariche. In tal modo una piccola pausa nel funzionamento dell'apparecchio basta per produrre l'inversione del fenomeno.

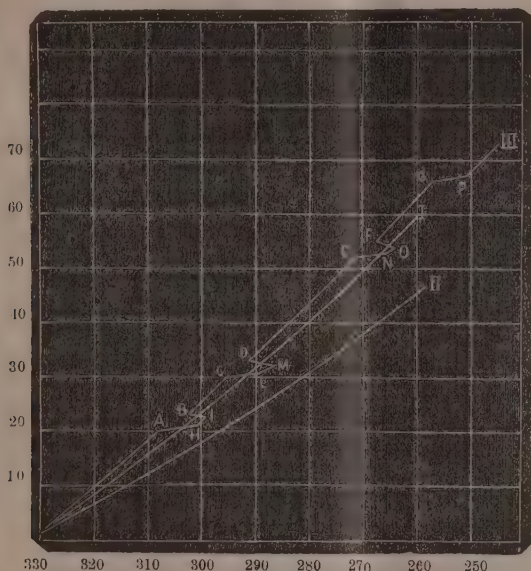


FIG. 2.

Ulteriori ricerche saranno eseguite per misurare con una certa esattezza i campi magnetici efficaci generati dalle scariche oscillatorie e le variazioni di magnetizzazione del filo di ferro in rapporto ai fatti sperimentali descritti, quando saranno messi a mia disposizione gli strumenti necessari. D'altra parte sarà anche utile esaminare il comportamento dei fili di nichel sotto l'azione delle correnti alternate e delle scariche oscillatorie poichè, come trovarono Gray e Wood, mentre un campo magnetico longitudinale costante diminuisce la rapidità di smorzamento delle oscillazioni torsionali dei fili di ferro, aumenta al contrario quella dei fili di nichel sino ad un determinato valore del campo. E sarà anche opportuno estendere tali ricerche ai fili di ferro-nichel.

Quanto all'inaspettato aumento della rapidità di smorzamento causato dalle onde elettriche, esso è da mettersi in relazione con l'aumento prodotto dalle serie di scariche oscillatorie inviate ad intermittenza nella spirale magnetizzante. Infatti quando si eccitano le onde elettriche, la spirale magnetizzante diviene sede di oscillazioni elettriche che vi si destano per risonanza. E basta semplicemente supporre che dette oscillazioni si destino con irregolarità per l'imperfetto accordo fra i due circuiti per potere, secondo me, esaurientemente spiegare l'aumento delle rapidità di smorzamento delle



oscillazioni torsionali dei fili di ferro. Anche a causa dello smorzamento delle onde elettriche, dovuto all'energia dissipata per irraggiamento nello spazio circostante potrebbero destarsi nella spirale magnetizzante degli impulsi talmente discontinui da produrre l'aumento suddetto.

11. Da tutto quanto si è esposto in questa Nota e nella precedente si deducono le seguenti conclusioni:

1°. *La rapidità di smorzamento delle oscillazioni torsionali di sottili fili di ferro diminuisce sotto l'azione di scariche oscillatorie e di correnti alternate, come avviene per effetto del campo magnetico costante.*

2°. *Eccitando nella spirale magnetizzante dei treni di scariche oscillanti ad intervalli di tempo variabili si ottiene al contrario un aumento della rapidità di smorzamento delle oscillazioni torsionali dei predetti fili che raggiunge un massimo quando tale eccitazione avviene al principio ed alla fine di ogni oscillazione semplice del filo. Diminuendo gli intervalli di tempo fra le eccitazioni consecutive, va diminuendo l'aumento della rapidità di smorzamento fino ad annullarsi per un valore critico dei medesimi oltre dei quali si muta in diminuzione com'è riferito al n. 1.*

3°. *Le onde elettriche fanno aumentare la rapidità di smorzamento suddetta, e sembra che producano l'effetto massimo quando si eccitano al principio ed alla fine di ogni oscillazione semplice del filo.*

Ringrazio sentitamente il mio maestro prof. Grimaldi per i mezzi sperimentali messi largamente a mia disposizione.

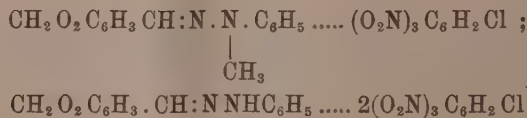


dell'aldeide benzoica si addiziona con due molecole, quello del piperonalio con una molecola di cloruro di picrile.

2) Gli altri trinitrobenzolderivati si addizionano per due molecole soltanto al benzalfenilidrazone, al cinnamilidenfenilidrazone ed al p-tolilbenzalidrazone. Tutti gli altri idrazoni, comunque sostituiti, si addizionano ad una sola molecola di nitroderivato. I metilfenilidrazoni danno dei composti di addizione assai instabili.

Riservandoci di tornare sopra l'argomento in una prossima Nota, da questi risultati ci par lecito concludere che con ogni probabilità una delle due molecole di trinitrobenzolderivato, che si addizionano al benzalidrazone, una si attacca al resto fenilico aldeidico: infatti introducendo in esso un gruppo nitrico il benzalidrazone perde la capacità di addizionare due molecole di cloruro di picrile (e di trinitrobenzolderivato in genere) ed il nitroidrazone che così si ottiene addiziona soltanto una molecola di cloruro di picrile di trinitrobenzolo ecc. ecc.; se vi si introduce un gruppo metossilico o diossimetilenico si conserva la capacità di addizionare 2 molecole di cloruro di picrile, ma non si addiziona più che una sola molecola di trinitrobenzolo, trinitrotoluolo, trinitrofenolo ecc. In fondo tutto ciò sta in accordo con quanto ha trovato G. Bruni, col metodo termico, che il numero di molecole di cloruro di picrile che si addiziona ad un idrocarburo aromatico è al massimo uguale al numero di gruppi fenilici contenuti nell'idrocarburo (<sup>1</sup>).

Per ciò che si riferisce alla seconda molecola di trinitrobenzolderivato si può, per considerazioni analoghe, escludere che essa si addiziona al resto fenilico idrazinico: il p-nitrofenilidrazone della benzaldeide si addiziona infatti ancora con due molecole di cloruro di picrile. Se si osserva poi che il metilfenilidrazone del piperonalio si addiziona con una molecola di cloruro di picrile, mentre il semplice fenilidrazone corrispondente si attacca a due molecole



e che in generale i metilfenilidrazoni forniscono dei composti d'addizione assai instabili si può dire senza tema di essere azzardati che la seconda molecola di trinitrobenzolderivato si attacca all'azoto secondario (terziario negli alchilfenilidrazoni, difenilidrazoni ecc).

(<sup>1</sup>) G. Bruni • E. Ferrari, Chemischer Zeitung, 30, 658.



a) COMPOSTI COL CLORURO DI PICRILE.

*Benzalfenilidrazone cloruro di picrile.*  $C_6H_5CH:N.NHC_6H_5.2C_6H_2(NO_2)_3Cl$ .

Questa sostanza fu già descritta nella Nota precedente (1).

*Piperonalfenilidrazone cloruro di picrile.*  
 $CH_2O_2C_6H_3CH:NNHC_6H_5.2C_6H_2(NO_2)_3Cl$ .

Benchè descritto nella Nota precedente questo prodotto fu analizzato un'altra volta

$CH_2O_2C_6H_3CH:NNHC_6H_5.2C_6H_2(NO_2)_3Cl$	Calcolato	C: 42,45 ; H: 2,17
	Trovato	" 42,60 " 2,41

Aghi splendenti quasi neri fondenti a 123°.

*Anisalfenilidrazone cloruro di picrile.*  
 $CH_3OC_6H_4CH:NNHC_6H_5.2C_6H_2(NO_2)_3Cl$ .

Anche questo è stato descritto nella stessa Nota: siccome non ne era stata fatta che una determinazione di azoto, dalla quale non è sempre lecito in queste sostanze dedurre la composizione, fu fatta la determinazione del carbonio e idrogeno.

$CH_3OC_6H_4CH:NNHC_6H_5.2C_6H_2(NO_2)_3Cl$	Calcolato	C: 43,27 ; H: 2,49
	Trovato	" 43,74 " 2,75

Fonde a 92°.

*p-Nitrofenilidrazone della benzaldeide cloruro di picrile.*  
 $C_6H_5CH:NNHC_6H_4.NO_2.2C_6H_2(NO_2)_3Cl$ .

Si prepara mescolando assieme le soluzioni alcooliche concentrate bollenti dei componenti.

$C_6H_5CH:NNHC_6H_4.NO_2.2C_6H_2(NO_2)_3Cl$	Calcolato	C: 44,11 ; H: 2,20
	Trovato	" 43,98 " 2,46

Aghetti rosso-carminio fondenti a 132°.

*Benzalmetilfenilidrazone cloruro di picrile.*  
 $C_6H_5CH:N.N(CH_3)C_6H_5.2C_6H_2(NO_2)_3Cl$ .

Si prepara come il precedente.

$C_6H_5CH:NN(CH_3)C_6H_5.2C_6H_2(NO_2)_3Cl$	Calcolato	N 15,81 ; Cl 10,05
	Trovato	N 15,91 " 10,30

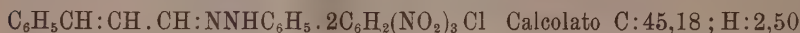
Aghi rosso-scuri fondenti a 65°.

(1) Questi Rendiconti, R. Ciusa e C. Agostinelli, vol. XVI, 1°, 418.

*Cinnamilidenfenilidrazone cloruro di picrile.*

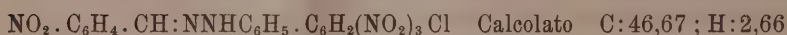


Descritto anche questo nella Nota precedente: ne fu fatto una determinazione di carbonio o idrogeno.



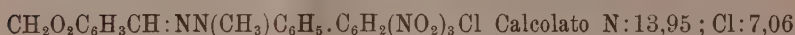
Fonde a 122-123° (<sup>1</sup>).

*m-Nitrobenzalfenilidrazone cloruro di picrile.*



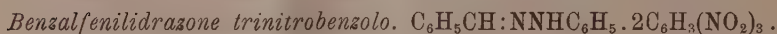
Aghi rosso-scuri fondenti a 98°.

*Piperonalmetilfenilidrazone cloruro di picrile.*

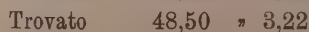


Aghi neri a riflessi violacei fondenti a 115°.

*b) COMPOSTI CON ALTRI TRINITROBENZOLDERIVATI.*



Questo prodotto è stato già descritto precedentemente (<sup>2</sup>) come formato da una molecola di idrazone o una di trinitrobenzolo; in questi casi non basta fare soltanto la determinazione dell'azoto per decidere del numero di molecole di trinitrobenzolderivato che si uniscono ad una sostanza pure azotata, specialmente quando la percentuale d'azoto dell'altro componente è abbastanza elevata come in questo caso (14,3 % di N), ma bisogna farne l'analisi completa.



Aghi rosso-scuri fondenti a 134°.

(<sup>1</sup>) Nella Nota precedente per errore era stato scritto 112-113° invece di 122-123°.

(<sup>2</sup>) R. Ciusa, Gazz. Chim. it., 36, 2°. Recentemente anche J. J. Sudboroug e S. H. Beard hanno descritto questo composto, Journ. Chem. Soc. 97, 773.

*Benzalfenilidrazone trinitrotoluolo.*  $C_6H_5CH:NNHC_6H_5 \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3CH_3$ .

Anche per questo composto si può ripetere quello che si è detto per il precedente.

$C_{13}H_{12}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3CH_3$	Calcolato	C: 56,73	H: 4,02
$C_{13}H_{12}N_2 \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3CH_3$	"	" 49,92	" 3,22
	Trovato	" 50,08	" 3,78

Aghi appiattiti rosso-scuri fondenti a 84°.

*Benzalfenilidrazone trinitrofenolo.*  $C_6H_5CH:NNHC_6H_5 \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$ .

Vedi osservazione per i composti precedenti.

$C_{13}H_{12}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$	Calcolato	C: 53,53	H: 3,53
$C_{13}H_{12}N_2 \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$	"	" 45,87	" 2,75
	Trovato	" 46,04	" 2,99

Aghi nero-violacei fondenti a 117°.

*o-Nitrobenzalfenilidrazone trinitrobenzolo.*

$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot NHC_6H_5 \cdot C_6H_3(NO_2)_3$			
$C_{13}H_{11}O_2N_3 \cdot C_6H_3(NO_2)_3$	Calcolato	C: 50,22	H: 3,08
	Trovato	" 50,02	" 3,21

Aghi rosso-scuri fondenti a 132°.

*Benzal-p-tolilfenilidrazone trinitrobenzolo.*

$C_6H_5CH:N \cdot NHC_6H_4 \cdot CH_3 \cdot 2C_6H_3(NO_2)_3$			
$C_{14}H_{14}N_2 \cdot 2C_6H_3(NO_2)_3$	Calcolato	C: 49,05	H: 3,14
	Trovato	" 49,38	" 3,62

Scagliette nere lucenti fondenti a 142°.

*Cinnamilidenfenilidrazone trinitrobenzolo.*

$C_{15}H_{14}N_2 \cdot 2C_6H_3(NO_2)_3$	Calcolato	C: 50,00	H: 3,08
	Trovato	" 49,87	" 3,28

Aghi rosso-bruno fondenti a 167°.

*m-Nitrobenzalfenilidrazone trinitrobenzolo.*

$(NO_2) \cdot C_6H_4CH:NNHC_6H_5 \cdot C_6H_3(NO_2)_3$			
$C_{13}H_{11}O_2N_3 \cdot C_6H_3(NO_2)_3$	Calcolato	C: 50,22	H: 3,08
	Trovato	" 50,65	" 3,34

Aghi rosso-scuri fondenti a 136°.



*m*-Nitrobenzalfenilidrazone trinitrofenolo.



Già descritto in una Nota precedente: per maggior sicurezza ne fu fatta una determinazione di carbonio e idrogeno.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$  Calcolato C: 48,51 ; H: 2,98

Trovato " 48,57 " 3,07

Aghetti marrone-scuro splendenti fondenti a 118°.

*m*-Nitrobenzalfenilidrazone trinitrotoluolo.



$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{CH}_3$  Calcolato C: 51,28 ; H: 3,41

Trovato " 51,38 ; H: 3,82

Aghi rossi fondenti a 105-106°.

*p*-Nitrobenzalfenilidrazone trinitrobenzolo.



$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$  Calcolato C: 50,22 ; H: 3,08

Trovato " 50,62 " 2,96

Scagliette rosso-scure lucenti fondenti a 144°.

*Anisalfenilidrazone trinitrobenzolo.*  $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH:NNHC}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3.$

$\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH:NNHC}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$  Calcolato C: 54,64 ; H: 3,84

Trovato " 54,39 " 4,23

Aghi rosso-bruni fondenti a 113°.

*Piperonalfenilidrazone trinitrobenzolo.*



$\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH:NNHC}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$  Calcolato C: 52,98 ; H: 3,31

Trovato " 52,84 " 3,70

Aghi quasi neri a riflessi violacei fondenti a 147°.

*Benzal-p-nitrofenilidrazone trinitrobenzolo.*



$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH:NNHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$  Calcolato C: 50,22 ; H: 3,08

Trovato " 50,24 " 3,57

Aghi rossi fondenti a 164-165°.

Furono anche preparati i composti d'addizione seguenti:

*benzalmetilfenilidrazone trinitrofenolo*, aghi rosso-mattone; assai instabile;

*piperonalmetilfenilidrazone trinitrofenolo*, aghi bruni a riflessi metallici; si scompone in essiccatore;

*m-nitrobenzalmetilfenilidrazone trinitrofenolo*, aghi bruni; si scompone per semplice lavaggio con alcool;

*m-nitrobenzalmetilidrazone cloruro di picrile*, id. id.

Dobbiamo inoltre ricordare che recentemente — queste ricerche erano già ultimate — J. J. Sudborough e S. H. Beard nelle loro ricerche sui prodotti d'addizione delle amine coi nitroderivati, hanno descritto oltre ad alcuni prodotti d'addizione descritti in questa Nota i composti: *acetofenonfenilidrazone trinitrobenzolo*  $C_6H_5 \cdot C(CH_3):NNHC_6H_5 \cdot 2C_6H_5(NO_2)_3$  e *acetofenilidrazone trinitrobenzolo*  $(CH_3)_2C:NNHC_6H_5 \cdot C_6H_5(NO_2)_3$  <sup>(1)</sup> la cui composizione sta in perfetto accordo con quella dei composti descritti da noi.

Chimica. — *Essenza della Santolina Chamaecy-parissus*.  
*Formula del Santolinen-one*  $C^{10}H^{16}O$  <sup>(2)</sup>. Nota III di L. FRANCESCONI e P. SCARAFÀ, presentata dal Socio PATERNÒ.

1° Una idrossilamminossima di un composto carbonilico  $C^{10}H^{16}O$ .

2° Una ossima del medesimo composto.

3° Una ossima diversa dalla precedente, corrispondente ad un altro composto carbonilico.

4° Una idrossilammina semplice.

5° Terpene ed altri componenti l'essenza inalterati.

Le proprietà del primo composto sono le seguenti:

Cristallizza in grossi prismi massicci, lucenti: pochissimo solubile in acqua a freddo, poco a caldo; più solubile in alcool. più ancora in etere ed in etere acetico. Fonde a 190° e per riscaldamento a temperatura alquanto superiore si trasforma in un miscuglio dei suoi prodotti di ossidazione e di riduzione, cioè in una Diossima ed una Amminossima. L'acido nitroso vi agisce come ossidante e dà la Diossima, che si forma anche per azione dell'ossigeno dell'aria sulla soluzione alcoolica della base. Riduce il Fehling previo riscaldamento con acido cloridrico diluito.

La formazione dell'Idrossilamminossima dimostra:

1° Che nella essenza della S. Ch. è contenuto un composto carbonilico, probabilmente un chetone della formula  $C^{10}H^{16}O$ .

<sup>(1)</sup> Journ. Chem. Soc. 97, 773.

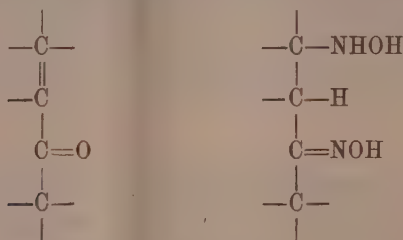
<sup>(2)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Cagliari

2° Che detto chetone ha almeno un doppio legame e quindi è a catena aperta con due doppi legami, od a catena chiusa, monociclico non satrico con un solo doppio legame.

3° Che il doppio legame sta fra due atomi di carbonio in posizione  $\beta \gamma$  rispetto al carbonile ( $\alpha$ ).

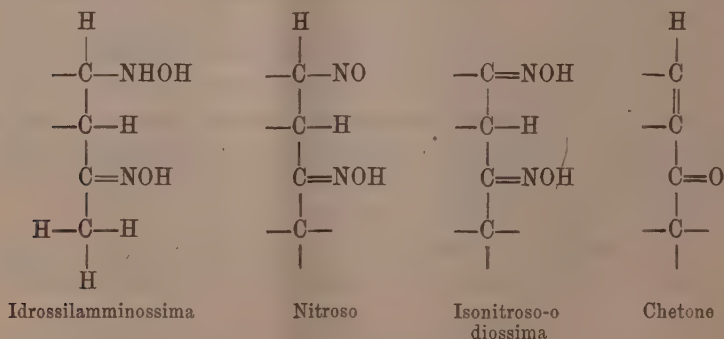
D'altra parte, il carbonile è chetonico, non aldeidico, dato che l'essenza non colora che stentamente il reattivo di Schiff e non si combina facilmente col bisolfito.

Quindi lo scheletro del chetone intorno al carbonile e la costituzione del composto idrossilamminossimico risulterebbero le seguenti



essendo di regola che il gruppo idrossilamminico vada in posizione  $\gamma$  rispetto a quello ossimico.

Ora, l'idrossilamminossima con gli ossidanti si trasforma in un prodotto nitroso che per tautomeria si cambia in un isonitroso (ossimico). Invero detto nitroso dà un dibenzoilderivato ed è solubile negli alcali e negli acidi, non dà soluzioni colorate, nè si colora in azzurro quando fonde, non dà la reazione di Liebermann. Quindi il carbonio contenente il gruppo nitroso formatosi per ossidazione dell'idrossilamminico, dev'essere attaccato almeno ad un atomo di idrogeno, ossia dev'essere secondario o primario, e gli schemi delle formule del composto idrossilamminossimico, diossimico e del chetone intorno al carbonile si completano nel modo seguente.

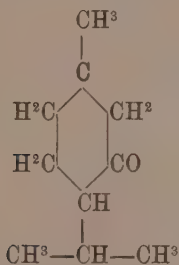


Ciò premesso, veniamo alla formula del chetone.

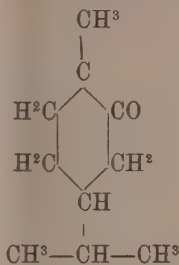


Si ammetta che il chetone contenga il nucleo esametilenico con i due gruppi alchilici (metilico, isopropilico) in posizione para, come la maggior parte dei chetoni monociclici non saturi naturali; e con tale ipotesi, in base al comportamento chimico della idrossilamminossima, si può dedurre la formula di costituzione del chetone. Infatti:

I chetoni esametilenici con un doppio legame ed i due gruppi alchilici in posizione para, si derivano dai due chetoni saturi seguenti:



1 metil-4 isopropil-mentan-3-one.



1 metil-4 isopropil-mentan-2-one.

da ognuno dei quali spostando il doppio legame derivano sette isomeri. Scartando per il nostro chetone le formule che non contengono il doppio legame in posizione  $\beta\gamma$  rispetto al carbonile, rimangono da prendersi in considerazione tre isomeri di struttura *menten-oni* per ognuno dei due mentanoni, ossia 6 isomeri in tutto.

1° Il  $\Delta$  4-8-menten-3-one. Questa formula appartiene al pulegone (chetone della *Menta pulegium*). Evidentemente non può essere il nostro chetone perchè il carbonio  $\beta$  è terziario, e d'altra parte il pulegone dà due idrossilamminossime che fondono diversamente dalla nostra (quella del Semmler a 118°, l'altra del Cusmano a 143°) e danno entrambe per ossidazione un nitroso composto bleu.

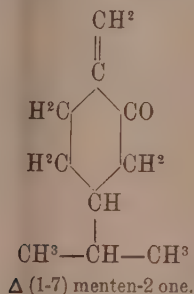
2° Il  $\Delta$  1-menten-3-one. Questa formula si deve pure escludere perchè il carbonio  $\beta$  è terziario; essa si attribuisce al calamintone (nell'olio di *Calaminta nepeta*) di cui si conosce l'ossima fusibile a 88° e che non dà idrossilamminossima, la quale d'altronde dovrebbe dare per ossidazione un nitroso bleu.

3° Il  $\Delta$  4-menten-3-one; formula del mentenone. Non è il nostro, perchè l'ossima f. 66°-67°; e non dà idrossilamminossima probabilmente perchè il carbonio col doppio legame e adiacente al carbonile è legato al gruppo isopropilico, il quale ostacola l'addizione dell'idrossilammina.

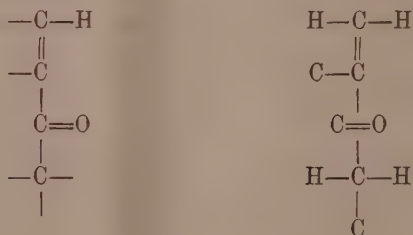
4° Il  $\Delta$  3-menten-2-one è il carvenone (si ottiene dal diidrocarvone con gli acidi minerali). Non corrisponde al nostro per le proprietà fisiche dei suoi derivati, chè l'idrossilamminossima fonde a 163° e dà per ossidazione un nitroso bleu essendo il carbonio  $\beta$  terziario.

Il  $\Delta$ 6-menten-2-one è il carvotanacetone (nell'olio di Tuja e per riscaldamento del tanacetone). Non è il nostro perchè dà due idrossilamminosime; una attiva, fus. 95°-97°, l'altra inattiva, fus. 155°-62°: e due ossime; l'attiva, fus. 75°-77°, l'in., fus. 92°.

Rimarrebbe quindi per il nostro chetone, in base alla ipotesi ed ai fatti sperimentali, la formula seguente

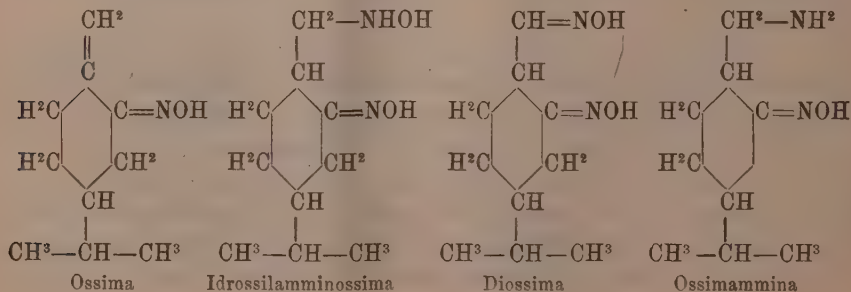


la quale comprende lo schema intorno al carbonile, poc'anzi dimostrato.

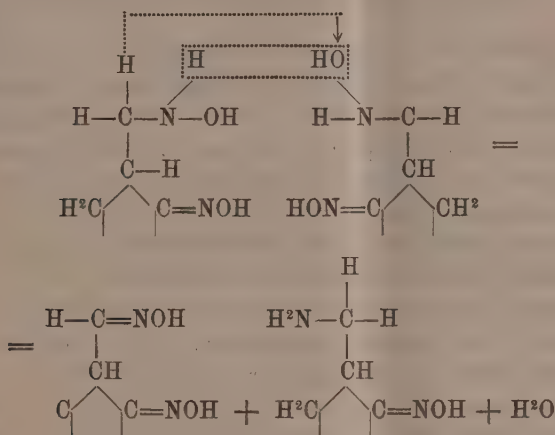


(Detta formula fu attribuita dal Baeyer ad un chetone che ottenne dal bisnitrosocloruro del tetraidrocarvone ed a cui diè il nome di Terpenone, Di esso però non si conoscono derivati tranne il semicarbasone fus. 224°).

Le formule dei suoi derivati, per azione dell'idrossilammina, sarebbero pertanto le seguenti



Con la formula dell'idrossilamminossina andrebbero d'accordo anche il suo comportamento col calore: invero il suo gruppo idrossilamminico è attaccato ad un carbonio primario e perciò si distinguerebbe dalle consimili secondarie per una più facile attitudine ad ossidarsi e ridursi; il che essa fa simultaneamente trasformandosi in composto diossimico ed aminossimico mediante il calore.



Con esperienze ulteriori da farsi sul chetone allorchè si potrà riottenere inalterato dai suoi composti o separare direttamente dagli altri componenti dell'essenza della S. Ch., si vedrà se la formula così dedotta è giusta o dovrà modificarsi.

Per ora è certo che i caratteri dei suoi derivati non coincidono con quelli di alcun chetone, della sua formula, conosciuto. Non escludiamo però che il nostro chetone possa essere un loro stereoisomero, e che le differenze fra le proprietà fisiche si debbano attribuire a stereoisomeria più che a isomeria strutturale.



Chimica. — *Azione del cloruro di nitrosile sull'essenza del Bupleurum fruticosum. Nitrosocloruri. Derivati e prodotti di decomposizione. Aldeide diidrocomunica.* Nota III di L. FRANCESCONI ed E. SERNAGIOTTO, presentata dal Socio BALBIANO,

Il nitroso cloruro che si ottiene per azione del cloruro di nitrosile sulle diverse frazioni dell'essenza del *Bupleurum fruticosum* (R. Acc. L.) non si altera sensibilmente nell'acqua fredda e lo si riottiene pressochè inalterato, restando bianco anche dopo alcune settimane. Bollito con acqua, si mantiene pure bianco, perde tuttavia un poco del suo cloro. Il punto di fusione, dopo questo trattamento, scende a 92°.

Lo stesso avviene in una soluzione di acido ossalico, dalla quale si separa senza aver perduto tutto il cloro, e fonde poi a 90-92°.

Con soluzione di carbonato sodico, si decompone all'ebullizione, ma piuttosto lentamente, dando una pasta rosso-bruna.

Con acido acetico sia concentrato che diluito, a freddo si decompone lentamente, assumendo un colore rosso.

A caldo si decompone molto violentemente verso 80°, dando prodotti di cui diremo più avanti. Scaldato al punto di fusione si decompone, sviluppando acido cloridrico ed odore acre, irritante.

Decomponendosi a secco o nelle soluzioni, libera del cloruro ammonico, derivante dal cloridrato di idrossilammina che si elimina.

Reagisce coll'anilina, con la piperidina e l'idrossilammina e con l'alcoolato sodico.

DECOMPOSIZIONE CON ACIDO ACETICO. — La decomposizione più interessante che finora seguimmo, per il nostro nitrosocloruro, è quella che si produce con acido acetico nel modo seguente:

Grammi 14 di nitroso cloruro integrale, purificato lavandolo ripetutamente con alcool e finalmente diviso, sono introdotti in una bevuta con 10 cmc. di acido acetico e 30 cmc. di acqua. Si scalda lentamente a bagno-maria.

Dopo alcuni minuti si inizia in vari punti della massa del nitroso cloruro un arrossamento, seguito da una violenta decomposizione, accompagnata da un forte sviluppo di gas (Acido cloridrico per la massima parte).

La massa diviene vischiosa e rossa e galleggia sull'acqua acida.

Questo prodotto si distilla in corrente di vapore. Si raccolgono così gr. 5  $\frac{1}{2}$  di olio giallo, di odore fortemente pungente, poco meno denso dell'acqua, il cui indice di rifrazione è 1,5075.

Restano indietro, insolubili nell'acido acetico diluito, circa gr 6 di una pece rossa, che col raffreddamento diventa friabile. Essa è pressochè insolubile in acqua, poco solubile in alcool, molto invece in etere, etere di petrolio, cloroformio, ma da questi solventi e dai loro miscugli, non si potè mai avere cristallizzata. Contiene un poco di Cloro. Seccata su acido solforico a lungo, si può ridurre in polvere, che fonde 68°. È composto azotato. L'analisi diede:

1<sup>a</sup> Sostanza gr. 0.2920.

CO<sub>2</sub> gr. 0,7548.

H<sub>2</sub>O gr. 0,2478. Corrispondenti a C% 70,47 — H% 9,42 2<sup>a</sup> Sostanza gr. 0,3658.

N gr. 24,3; H = 757; T = 29°; pari a N gr. 0,028 — N% 7,65.

La soluzione acetica, separata dalla massa suddetta, resa alcalina con carbonato di sodio, ne precipita ancora piccola quantità, mentre il carbonato trattiene disciolta una piccola quantità di un prodotto acido, che si può avere saturando la soluzione con acido cloridrico. È un precipitato bianco, che annerisce all'aria e diventa pecioso.

L'olio giallo che distilla in corrente di vapore è quello che ci interessa ora. Si tratta dapprima con bisolfito sodico.

Mettendo gr. 5 di questo olio con circa grammi 30 di una soluzione di bisolfito al 40 %, aggiungendo un poco di alcool, si ha *istantaneamente* un bellissimo precipitato, biancastro, del bisolfito di un composto carbonilico.

Si lascia il tutto a sè per 3-4 giorni, al fine di avere una completa precipitazione, indi si raccoglie sul filtro a pressione e si lava con poca acqua e quindi con alcool. Il precipitato, che diventa bianchissimo, pesa circa grammi 1,4.

Dal filtrato si separa, per aggiunta di acqua, un olio più leggero dell'acqua, il cui indice di rifrazione è: 1,4836 e che non si combina ulteriormente trattato con bisolfito sodico, nè reagisce col cloridrato di semicarbazide.

Il bisolfito si decompone con carbonato sodico e si distilla l'olio che si forma in corrente di vapore. Si ha così un olio (gr. 0,7) incolore, meno denso dell'acqua, il quale preparato di fresco ha un odore assai gradevole che, a grande diluizione, ricorda quello dell'aldeide cinnamica. Esso però col tempo ingiallisce alquanto e l'odore si modifica e ricorda allora quello di alcuni Rincoti. (*Tingis piri*, *Coreus marginatus*, ecc.). Dà facilmente nn semicarbazone.

Le acque madri del bisolfito, estratte prima con etere, poi trattate con carbonato sodico, si distillano in corrente di vapore, e danno così circa gr. 0,5 di un olio incolore meno denso dell'acqua, il cui odore e gli altri caratteri,

come l'indice di rifrazione, il punto di fusione del semicarbazone, sono identici a quelli del precedente avuto dal bisolfito.

Trattato a sua volta con bisolfito sodico, dà un prodotto cristallino, perciò si può ritenere che il prodotto carbonilico è unico, solo il suo bisolfito è alquanto solubile in acqua.

Il fatto che quest'olio colora rapidamente il reattivo di Schiff, che riduce la soluzione ammoniacale di nitrato di argento e l'ossido di argento sospeso in acqua, che si combina *istantaneamente* col bisolfito sodico, col cloridrato di semicarbazide e le idrazine, ci condussero a ritenerlo, come realmente è, un'aldeide più che un chetone.

**COSTANTI FISICHE DELL'ALDEIDE.** — La densità della nostra aldeide, per una temperatura di 13°, è di 0,9825.

Il suo indice di rifrazione va da 1,5280 a 1,5305 (nelle diverse preparazioni, il dato che più spesso abbiamo avuto, è, in media, 1,5280). Rifrazione molecolare, 46,99 Calcolato per un'aldeide  $C^{10}H^{14}O$   $\frac{1}{2}$  è 45,52. È *otticamente attiva, devia il piano della luce polarizzata a destra*. Bolle, alla pressione di 15 mm, fra i 136° e 140°.

Seccata su solfato di sodio (su cloruro di calcio ingiallisce rapidamente), ed analizzata, dà:

Sostanza, gr. 0,3278.	$CO_2$ gr. 0,9644.	$H_2O$	gr. 0,2747
Trovato	C % 80,23	; H % 9,31.	
Calcolato per $C^{10}H^{14}O$	" 80,00	; " 9,33.	

La formola greggia corrisponde quindi per  $C^{10}H^{14}O$ , un isomero di due prodotti naturali, il Carvone e la Perilla aldeide.

Proprietà chimiche. Derivati.

**Semicarbazone.** Gr. 1 di aldeide si sciogliono in cmc. 5 di alcool e si fanno reagire colla quantità calcolata di cloridrato di semicarbazide ed acetato sodico, in soluzione idroalcolica. La precipitazione è immediata e quantitativa. Il prodotto ottenuto fonde a 190° 196°, ma per cristallizzazione dell'alcool metilico bollente, si ha in lamine molto belle, lucenti, di splendore argentino, che ingialliscono alla luce e fondono costantemente a 197° 198°.

**Aldazina.** ( $C^{10}H^{14}N$ )<sup>2</sup>. Si scioglie un grammo di aldeide in due o tre cmc. di alcool etilico, ed alla soluzione si aggiunge la quantità calcolata di cloridrato di idrazina, in soluzione idroalcolica concentrata.

Si nota subito lo sviluppo di bollicine di gas ed un riscaldamento spontaneo, poi, quasi istantaneamente, si forma un precipitato giallo, voluminoso che si raccoglie sul filtro a pressione e si ricristallizza dall'alcool bollente, un poco diluito. Il prodotto si presenta in bellissime lamine, gialle, lucenti, piuttosto grandi, che, seccate, fondono a 111°-112°.



Analisi. Sost. gr. 0,2204. N = cmc. 18,9; H = mm. 753; T = 17°

N = gr. 0,0215 pari a N % 9,7

Calcolato per  $(C^{10}N^{14}N^2)^2$  N % 9,4.

*Fenilidrazone.*  $C^9H^{13}CH:N^2:H.C_6H_5$ . Su di un grammo di aldeide, sciolto in alcool, si fa agire in soluzione alcoolica la quantità calcolata di fenilidrazina. La soluzione ingiallisce un poco e si riscalda leggermente, e, se non è troppo diluita, dopo poco tempo si formano lunghi aghi bianco-giallognoli, la cui formazione si agevola aggiungendo un poco di acqua bollente fino a leggero interbidamento. Il composto si ricristallizza come il precedente. Fonde a 123°126°.

Analisi: Sostanza gr. 0,2714. N = cmc. 27,8 (H = 760; T = 19°)

N = gr. 0,03195; N % 11,77.

Calcolato per  $C^{16}H^{20}N^2$ : N % 11,66.

*Parabromofenilidrazone.*  $(C^9H^{13}CH:N_2:H.C^6H^4Br)$ . Operando nello stesso modo che per il fenilidrazone, si ottenne pure il parabromofenilidrazone.

Questo cristallizza in laminette poliedriche, di color giallo pallido. Fonde a 127°-129°.

Analisi: Sostanza gr. 0,2100 N = cmc. 15,2 (H = 760; T = 19°)

N = gr. 0,01747; N % 8,32.

Calcolato per  $C^{16}H^{19}N^2Br$ : N % 8,77.

Il semicarbazone, e specialmente il fenilidrazone ed il bromofenilidrazone sono fototropici. Questi ultimi esposti alla luce diventano rossi in pochi istanti e rimessi al buio, *riprendono lentamente il loro colore primitivo*.

Questa proprietà è così marcata, che potemmo stampare alcune fotografie.

Questi composti, come pure l'aldazina, sono pressochè insolubili nell'acqua fredda, un poco solubili nell'acqua calda. Nell'alcool sono abbastanza solubili a caldo, meno a freddo. Solubili invece in cloroformio, benzolo, acetone. Sono, come pure il semicarbazone, *otticamente attivi e destrorgiri*.

*Ossidazione coll'ossido di argento.*

A dimostrare la natura aldeidica del composto carbonilico ed insieme per fare un'indagine sulla sua formola di costituzione, si fece l'ossidazione dell'aldeide in soluzione alcoolica, con ossido di argento, seguendo le indicazioni del Semmler. (*Aetherischen Oele*, 1°, p. 179).

Gr. 5 di nitrato di argento, si precipitano colla quantità calcolata di barite, esente da carbonato. Il precipitato, lavato accuratamente, si scioglie nella minor quantità possibile di ammoniaca, si diluisce e vi si aggiungono gr. 1,75 di aldeide, sospesa in acqua, contenente un poco di alcoole.

Si agita vivamente, in modo da fare un liquido omogeneo, indi si scalda a bagnomaria fino a 60°-70°, in un Becker, mantenendolo a questa tem-

peratura per un paio di ore ed agitando continuamente con un agitatore meccanico.

Si forma subito uno specchio sulle pareti del recipiente, e si ha precipitazione di argento metallico. Si filtra a caldo, il filtrato si scalda ancora per scacciare l'ammoniaca rimasta, si aggiunge quindi acido solforico diluito sino a reazione acida. Si ottiene in questo modo un abbondante precipitato bianco, fioccoso, che si raccoglie a pressione e ricristallizzato dall'alcool bollente si presenta in lunghi aghi, lucenti. È poco solubile a freddo in acqua, tanto che non le impartisce reazione acida, mentre a caldo la soluzione arrossa fortemente la carta di tornasole.

È solubilissimo in alcool, etere, ed a freddo nei carbonati alcalini. Fonde a  $116^{\circ}117^{\circ}$ . L'analisi ci dà:

Sostanza gr. 0,2401

$\text{CO}_2$ — 0,6452	C % — 73,28
$\text{H}_2\text{O}$ — 0,1656	H % — 7,66
Calcolato per $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{O}^2$	C % 73,2      H % 7,3.

L'analisi ed il punto di fusione, come altre proprietà, ci conducono a stabilire che si tratti dell'*acido cuminico*.

Ciò è provato pure dal fatto che il miscuglio in parti uguali di questo acido e di acido cuminico all'uopo preparato, presenta il medesimo punto di fusione ( $116^{\circ}$ - $117^{\circ}$ ).

Quindi l'aldeide che si ottiene dal nitroso cloruro del *Bupleurum fruticosum* è un'aldeide diidro-cuminica.

Nella speranza di limitare l'ossidazione al solo gruppo aldeidico e di ottenere un acido biidrogenato, si fece quindi l'ossidazione dell'aldeide in soluzione neutra con ossido d'argento, dapprima sciogliendola in alcool, poi sospendendola semplicemente in acqua, come fa il Wallach per la diidro-cuminaldeide che si ottiene dal nitro  $\beta$  fellantrene. (Ann. 340, pag. 5).

Si prepara col metodo indicato l'ossido d'argento, che si sospende in acqua, alla quale poi si aggiunge l'aldeide, in proporzione di una molecola per una di nitrato di argento adoperata, dopo averla emulsionata a sua volta con acqua.

Si scalda per lungo tempo a bagnomaria, senza alzare troppo la temperatura, indi si sottopone il miscuglio a una distillazione in corrente di vapore, per estrarre tutta l'aldeide non ossidata. Si aggiunge ammoniaca e si filtra. Al filtrato si aggiunge, fino a reazione nettamente acida, acido nitrico diluito. Si ha così un precipitato dell'acido formatosi, che si purifica per cristallizzazione dall'alcool caldo. I risultati dell'ossidazione furono sempre gli stessi, cioè non si ottenne che *acido cuminico normale*.

Le deduzioni che si possono trarre dai fatti suesposti formeranno oggetto d'una Nota successiva.

**Chimica vegetale.** — *Contributo allo studio sulla formazione degli alcaloidi nel tabacco* <sup>(1)</sup>. Nota di C. RAVENNA e V. BABINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una Nota pubblicata recentemente da Ciamician e Ravenna <sup>(2)</sup> furono descritte alcune esperienze che avevano lo scopo di risolvere qualche questione relativa all'origine degli alcaloidi nelle piante. La ricerca fu allora eseguita sulla datura e, segnatamente, sul tabacco, e si trovò che, inoculando nelle piante certe so stanze azotate, si ottiene, specie coll'asparagina, un notevole aumento nella quantità totale di alcaloidi. Un aumento rimarchevole, però, si ottenne anche sperimentando con una sostanza non azotata: il glucosio, ed un aumento fu osservato anche sopra piante che non subirono inoculazioni, ma che erano state semplicemente lesionate. I fatti relativi al glucosio ed alla lesione traumatica, presentano, come fu osservato allora, una grande analogia con quanto avviene per l'acido prussico nelle piante cianogenetiche <sup>(3)</sup>. E poichè, secondo le ipotesi maggiormente accettate, il modo di formazione dell'acido prussico e degli alcaloidi è ben diverso trattandosi, nel primo caso, di materiale di sintesi, e nel secondo di corpi provenienti dalla retrogradazione delle sostanze proteiche, abbiamo voluto ricercare, con una nuova serie di esperienze, fino a qual punto l'accennata corrispondenza di comportamento potesse sussistere. A tale scopo abbiamo ripetuto sulle giovani piante di tabacco, la maggior parte delle esperienze eseguite da uno di noi in uno studio sul *Sorgum vulgare*, relativo all'acido prussico <sup>(4)</sup>.

Furono tolte dal terreno dell'orto agrario dell'Università, dove erano coltivate, cinquanta giovani piante di tabacco e si ripartirono in cinque gruppi di dieci individui ciascuno. Le piante del primo gruppo vennero immerse colle radici in una soluzione nutritiva, contenente per litro:

Nitrato di calcio . . . .	Gr. 1,00
Cloruro di potassio . . . .	" 0,25
Solfato di magnesio . . . .	" 0,25
Fosfato monopotassico . . . .	" 0,25
Cloruro ferrico . . . . .	traccie

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica agraria della R. Università di Bologna.

<sup>(2)</sup> Questi Rendiconti, 20, 1, 614 (1911).

<sup>(3)</sup> M. Treub, Annales du Jardin botanique de Buitenzorg, 13, 1 (1896); ibidem, 4, serie 2<sup>a</sup>, 86 (1904); C. Ravenna e A. Peli, Gazzetta chimica italiana, 37, 2, 586 (1907); C. Ravenna e M. Zamorani, *Le stazioni sperimentali agrarie italiane*, 42, 389 (1909).

<sup>(4)</sup> C. Ravenna e A. Peli, loc. cit.

Le piantine del secondo gruppo si immersero in una soluzione priva di nitrati, ottenuta sostituendo alla precedente al nitrato di calcio, un po' di carbonato di calcio.

Le piante del terzo gruppo si immersero in una soluzione nutritizia uguale a quella del primo e si posero in luogo oscuro; per quelle del quarto e del quinto gruppo si adoperò la stessa soluzione alla quale era stato aggiunto il 2 per cento di glucosio e si coltivarono: il quarto gruppo alla luce, il quinto all'oscurità.

L'esperienza si iniziò il 23 giugno e a cominciare dai primi di luglio, venivano, di quando in quando, prelevate le piante, una per ciascun gruppo, ed in esse si determinava il contenuto in nicotina. L'analisi fu eseguita col metodo di Kissling<sup>(1)</sup>, ed i risultati sono riferiti a cento parti in peso di pianta verde al momento della raccolta dal terreno, cioè all'inizio dell'esperienza. Siccome il metodo di Kissling comporta l'essiccamento del materiale in esame, abbiamo calcolato anche il per cento sulla pianta secca; ma non crediamo di dover trarre da questi ultimi dati conclusione alcuna, perchè sono in dipendenza delle forti variazioni subite dalla sostanza secca stessa.

Esponiamo nel quadro che segue, i risultati ottenuti:

(<sup>1</sup>) Beilstein, 3<sup>a</sup> edizione, vol. 4<sup>o</sup>, pag. 855.



Numero d'ordine	CONDIZIONI D'ESPERIENZA	PESO VERDE (alla raccolta dal terreno)	PESO SECCO	$H_2SO_4 \frac{N}{10}$	NICOTINA	
					per cento di sostanza verde	per cento di sostanza secca
		Gr.	Gr.	c. c.		
1	Con nitrati (luce) . . . .	35,0	4,1	4,2	0,097	0,84
	Senza nitrati (luce). . . .	42,5	5,0	7,0	0,133	1,13
	Con nitrati (buio) . . . .	50,5	5,7	3,2	0,051	0,45
	Con nitrati e glucosio (luce)	27,5	4,5	5,0	0,147	0,90
	Con nitrati e glucosio (buio)	45,0	5,7	4,7	0,084	0,67
2	Con nitrati (luce) . . . .	30,0	4,0	2,0	0,054	0,40
	Senza nitrati (luce). . . .	33,0	4,0	3,6	0,088	0,73
	Con nitrati (buio) . . . .	45,5	5,0	10,0	0,178	1,62
	Con nitrati e glucosio (luce)	25,5	3,3	6,6	0,210	1,62
	Con nitrati e glucosio (buio)	40,5	5,7	5,0	0,100	0,71
3	Con nitrati (luce) . . . .	27,5	3,8	2,3	0,068	0,49
	Senza nitrati (luce) . . . .	29,0	3,8	2,8	0,078	0,60
	Con nitrati (buio) . . . .	41,5	4,5	6,1	0,119	1,10
	Con nitrati e glucosio (luce)	22,5	3,5	6,4	0,230	1,48
	Con nitrati e glucosio (buio)	39,0	5,0	6,8	0,141	1,10
4	Con nitrati (luce) . . . .	26,5	5,0	2,7	0,082	0,44
	Senza nitrati (luce) . . . .	28,0	3,5	2,5	0,072	0,58
	Con nitrati (buio) . . . .	32,0	3,2	2,4	0,061	0,61
	Con nitrati e glucosio (luce)	20,5	2,7	2,4	0,095	0,72
	Con nitrati e glucosio (buio)	39,0	4,2	2,7	0,056	0,52
5	Con nitrati (luce) . . . .	25,5	3,8	5,0	0,153	1,07
	Senza nitrati (luce) . . . .	27,0	3,5	4,5	0,135	1,04
	Con nitrati (buio) . . . .	27,0	2,5	3,0	0,090	0,97
	Con nitrati e glucosio (luce)	16,5	2,0	2,0	0,098	0,81
	Con nitrati e glucosio (buio)	36,0	5,0	3,2	0,072	0,52

Numero d'ordine	CONDIZIONI D'ESPERIENZA	PESO VERDE (alla raccolta dal terreno)	PESO SECCO	$H_2SO_4 \frac{N}{10}$	NICOTINA	
					per cento di sostanza verde	per cento di sostanza secca
		Gr.	Gr.	c. c.		
6	Con nitrati (luce) . . . .	22,0	3,2	3,0	0,110	0,75
	Senza nitrati (luce) . . . .	26,0	3,5	3,2	0,100	0,74
	Con nitrati (buio) . . . .	20,0	2,0	2,0	0,081	0,81
	Con nitrati e glucosio (luce)	14,5	2,7	1,5	0,084	0,45
	Con nitrati e glucosio (buio)	32,5	4,0	3,0	0,075	0,61
	Con nitrati (luce) . . . .	21,0	4,0	3,0	0,115	0,61
7	Senza nitrati (luce) . . . .	22,5	3,2	2,1	0,075	0,53
	Con nitrati (buio) . . . .	18,0	1,5	2,6	0,117	1,40
	Con nitrati e glucosio (luce)	13,5	2,0	1,8	0,108	0,73
	Con nitrati e glucosio (buio)	26,0	2,8	3,0	0,093	0,87
	Con nitrati (luce) . . . .	20,5	4,0	4,2	0,166	0,85
	Senza nitrati (luce) . . . .	21,0	3,5	4,0	0,154	0,92
8	Con nitrati (buio) . . . .	15,0	1,5	2,0	0,108	1,08
	Con nitrati e glucosio (luce)	13,0	2,0	3,5	0,218	1,42
	Con nitrati e glucosio (buio)	22,0	2,5	3,0	0,110	0,97
	Con nitrati (luce) . . . .	18,5	4,0	3,0	0,131	0,61
	Senza nitrati (luce) . . . .	20,5	3,5	3,0	0,118	0,70
	Con nitrati (buio) . . . .	14,0	1,5	1,7	0,098	0,95
9	Con nitrati e glucosio (luce)	8,5	1,8	1,7	0,162	0,76
	Con nitrati e glucosio (buio)	21,0	3,0	2,2	0,085	0,59
	Con nitrati (luce) . . . .	13,0	3,0	3,0	0,187	0,81
	Senza nitrati (luce) . . . .	13,0	2,0	2,8	0,174	1,13
	Con nitrati (buio) . . . .	10,0	1,0	2,5	0,202	2,02
	Con nitrati e glucosio (luce)	7,0	1,5	3,2	0,370	1,72
10	Con nitrati e glucosio (buio)	19,0	2,8	0,8	0,084	0,23

I risultati esposti nel precedente quadro, non possono autorizzarci a conclusioni definitive, soprattutto perchè molte delle percentuali riferentesi ad ogni singola condizione di esperienza, sono fra di loro considerevolmente discordi.

Riservandoci quindi di continuare ad estendere questo studio nella primavera ventura, faremo per ora soltanto qualche considerazione sui risultati medî, quali appariscono dal seguente specchietto:

CONDIZIONI D'ESPERIENZA	PESO VERDE medio	PESO SECCO medio	NICOTINA	
			per cento di sostanza verde	per cento di sostanza secca
	Gr.	Gr.		
Con nitrati (luce) . . . .	23,9	3,9	0,117	0,69
Senza nitrati (luce) . . . .	26,2	3,6	0,113	0,81
Con nitrati (buio) . . . .	27,3	2,8	0,110	1,10
Con nitrati e glucosio (luce)	16,9	2,6	0,172	1,06
Con nitrati e glucosio (buio)	32,0	4,1	0,085	0,68

Le percentuali sulla sostanza verde sono calcolate, come già si disse, in base al peso che avevano le piante al momento in cui, tolte dal terreno, furono poste nelle soluzioni acquose. In tal guisa appariscono le variazioni nella quantità assoluta di nicotina che più ci interessano, e non quelle relative al mutato peso delle piante durante il periodo dell'esperienza. D'altro canto, il calcolo in base al peso verde della pianta al momento dell'analisi, non poteva essere rigoroso perchè molte foglie si erano seccate.

Osservando dunque le percentuali medie calcolate sulla sostanza verde, si vede che il maggior contenuto in nicotina è nelle piante vissute in soluzione nutritizia completa, con glucosio, alla luce. Ciò analogamente ai risultati di Ciamician e Ravenna ed in accordo con quanto avviene per l'acido cianidrico nelle piante cianogenetiche. Seguono, per ricchezza di nicotina, le piante dei primi tre gruppi il cui contenuto medio è pressochè uguale, ma con una leggera prevalenza nelle piante alla luce con nitrati. Per l'acido cianidrico, invece, le cose vanno diversamente, perchè è dimostrato che esso viene consumato in gran parte quando le piante che lo contengono si trovano al buio o in soluzioni prive di nitrati. Da ultimo risulta che la minor percentuale si è trovata nelle piante tenute al buio in soluzione con glucosio. Non crediamo però che si tratti di una diminuzione della quantità iniziale di nicotina: noi infatti, all'inizio delle esperienze, prelevammo dal terreno, contemporaneamente alle piante da immergersi nelle varie soluzioni, altre dieci piante, nelle quali fu determinata subito la nicotina. Abbiamo trovato

che ne contenevano in media il 0,057 per cento di sostanza verde, ed il 0,40 per cento di sostanza secca.

Sembra perciò, che la quantità assoluta di nicotina sia aumentata in tutti i casi sperimentati, avendosi il massimo aumento per le piante con glucosio alla luce, ed il minimo per quelle con glucosio al buio. Allo stato di sofferenza in cui queste ultime si trovavano, è probabilmente da ascriversi l'arresto della formazione di alcaloidi.

Continuando questo studio, ricercheremo anche se all'aumento in nicotina determinato dal glucosio, corrisponda o meno un proporzionale accrescimento nel contenuto di sostanze proteiche o di altri corpi azotati; ci riserbiamo quindi di concludere sulle presenti esperienze quando la ricerca sarà completata.

**Chimica fisica.** — *La densità e la rifrazione nel sistema furfurolo + acqua* <sup>(1)</sup>. Nota di F. SCHWERS, presentata dal Socio R. NASINI.

Il furfurolo e l'acqua non sono miscibili in tutte le proporzioni che sopra 120°; la curva di solubilità, che è stata studiata dal Rothmund mostra che alla temperatura ordinaria circa 7% di furfurolo si sciolgono nell'acqua e che 4% d'acqua si sciolgono nel furfurolo. Queste soluzioni sono abbastanza concentrate per permettere uno studio della densità e della rifrazione, interessante sotto vari aspetti.

#### DENSITÀ DEI MISCUGLI FURFUROLO + ACQUA.

Il furfurolo che ho adoperato aveva, dopo rettificazione, le densità seguenti: 1,15663 a 22°6 <sup>(2)</sup>, 1,12032 a 56°3 e 1,09966 a 75°2. Alla temperatura di 20°, si avrebbe 1,15933, numero che concorda molto bene con quello di Brihl <sup>(3)</sup>, che è 1,1594 alla stessa temperatura.

Tre soluzioni diluite ed una soluzione concentrata sono state preparate, e la loro densità determinata a differenti temperature in un termostato già descritto <sup>(4)</sup>; comparando queste determinazioni coi numeri trovati mediante

la formula teorica  $d_v = \frac{p_1 + p_2}{\frac{p_1}{d_1} + \frac{p_2}{d_2}}$ , si può studiare come varia colla tempe-

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Pisa.

<sup>(2)</sup> La densità si riferisce naturalmente all'acqua a 4° = 1.

<sup>(3)</sup> Lieb. Annalen, 235 (1886), 7.

<sup>(4)</sup> Acad. Roy. de Belg., 1908, 816.



ratura la concentrazione della densità  $\frac{d - d_v}{d}$ , o  $C_v$ , come è stato fatto per numerose altre miscele binarie (<sup>1</sup>). La tavola seguente dà i risultati delle esperienze:

*4,6217 % furfurolo + 95,3783 % acqua.*

$t^\circ$	$d^{t^\circ/4^\circ}$	$d_v$	$d_v/d$	$C_v$
23°4	1,00547	1,00382	0,99836	0,164
34 8	1,00159	1,00017	0,99858	0,142
54 95	0,99233	0,99131	0,99897	0,103
62 8	0,98792	0,98717	0,99924	0,076
74 1	0,98102	0,98059	0,99956	0,044

*5,6935 % furfurolo + 94,3065 % acqua.*

22°2	1,00765	1,00563	0,99800	0,200
34 55	1,00340	1,00167	0,99828	0,172
55 5	0,99360	0,99233	0,99872	0,128
62 7	0,98750	0,98848	0,99892	0,108
74 75	0,98214	0,98130	0,99915	0,085

*6,5624 % furfurolo + 93,4376 % acqua.*

$t^\circ$	$d^{t^\circ/4^\circ}$	$d_v$	$d_v/d$	$C_v$
22°75	1,00908	1,00670	0,99764	0,236
34 75	1,00478	1,00274	0,99797	0,203
55 45	0,99495	0,99340	0,99844	0,156
63 2	0,99047	0,98913	0,99865	0,135
74 45	0,98360	0,98249	0,99887	0,113

*96,340 % furfurolo + 3,660 % acqua.*

22°75	1,15149	1,14977	0,99850	0,150
34 95	1,13773	1,13708	0,99943	0,057
55 1	1,11541	1,11597	1,00050	— 0,050
62 7	1,10711	1,10790	1,00072	— 0,072
75 0	1,09340	1,09474	1,000123	— 0,123
97 6	1,06787	1,07033	1,000230	— 0,230

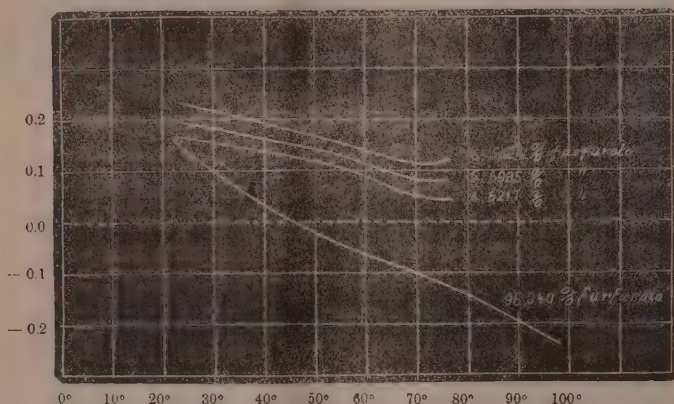
Nel diagramma in cui sono riprodotti questi numeri, si vede che le curve di contrazione ottenute per le tre soluzioni diluite mostrano qualche particolarità a comune.

1) Per queste tre soluzioni si produce una leggera contrazione della densità a tutte le temperature esaminate.

2) L'andamento generale di ciascuna curva corrisponde a una diminuzione della contrazione coll'aumento della temperatura.

(<sup>1</sup>) Journ. Chim. phys., 1911, pag. 24.

3) Ciascuna di queste curve presenta verso  $55^{\circ}$  un massimo seguito da un incurvamento abbastanza marcato, dopo il quale la curva ha una tendenza a divenire parallela all'asse delle ascisse. Sarebbe stato interessante di proseguire il fenomeno a più alta temperatura; ma nel caso di queste soluzioni ricche in acqua accade che il mantenerle parecchie ore a una temperatura troppo vicina al punto d'ebullizione dell'acqua rende inevitabile la produzione di bolle gassose nel picnometro, vietando così una determinazione esatta.



Se d'altra parte guardiamo la curva che si riferisce alla soluzione concentrata, si vede che si comporta diversamente. La curva è molto più inclinata sull'asse delle ascisse, taglia quest'asse già verso  $45^{\circ}$  e diviene negativa (dilatazione); poi s'allontana un poco dal detto asse formando una incurvazione con un massimo verso  $70^{\circ}$ , dopo il quale la curva riprende il suo comportamento regolare, che mantiene almeno fino a  $95^{\circ}$ , temperatura ultima delle esperienze. Questo è insomma il comportamento ordinario presentato da parecchi sistemi già esaminati.

Il fatto che per le soluzioni concentrate le curve sono più inclinate sull'asse delle ascisse, e divengono negative a una temperatura più bassa, è già stato osservato, particolarmente per le sostanze cicliche, come le miscele di m-cresol ed acqua <sup>(1)</sup>. Ma il fenomeno più interessante è che per le soluzioni diluite, le curve di contrazione hanno un comportamento particolare, come l'ho già osservato in due casi: per i miscugli d'acqua col diacetilene e coll'etere acetacetico <sup>(2)</sup>. L'analogia continua nel senso che

<sup>(1)</sup> Journ. Chim. phys., 1911, pag. 50.

<sup>(2)</sup> Journ. Chim. phys., 1911, pp. 30-34.

queste soluzioni hanno un odore acre, molto spiacevole — che s'aggiunge all'odore proprio del furfurolo — e che è identico a quello che si nota nel caso delle due altre sostanze nominate. Anche come nel loro caso, basta mantenere per un certo tempo le soluzioni di furfurolo nel termostato (verso 50-60°) per fare sparire quest'odore cattivo che non si mostra più dopo raffreddamento. Una terza analogia si ha nel senso che le soluzioni concentrate di furfurolo e di diacetil-etilene hanno lo stesso odore che i prodotti puri.

È difficile sostenere l'ipotesi della formazione d'un terzo composto: non solamente è impossibile d'isolare per distillazione altra cosa che il furfurolo e l'acqua, ma anche perchè sarebbe molto strano che questo composto disparisse a una temperatura tanto bassa (circa 55°) senza provocare la formazione di bolle gassose nel picnometro; la scomparsa d'un prodotto darebbe in più alterazioni maggiori nella densità, perchè bisogna non dimenticare che questo cambiamento nella forma della curva corrisponde solamente a un piccolo cambiamento nella grandezza assoluta della densità. Finalmente bisognerebbe spiegare in questa ipotesi perchè il fatto sia particolare alle soluzioni diluite e non si produce colle soluzioni concentrate.

È difficile dire per il momento se questo fenomeno non è in relazione colla dissociazione elettrolitica, perchè non esistono — a mia conoscenza — determinazioni della conduttibilità per le soluzioni acquose di furfurolo, non più che per quelle di diacetil-etilene ed etere acetacetico. Questo studio meriterebbe d'esser fatto e dovrebbe naturalmente farsi parallelamente a quello della densità e negli stessi intervalli di temperatura.

Esiste anche un'altra somiglianza tra le soluzioni acquose di diacetil-etilene e di furfurolo: si tratta della rapidità di dissoluzione. Quando si aggiunge un poco d'acqua a del furfurolo, senza oltrepassare la saturazione, si osserva che il liquido diviene subito omogeneo dopo una lieve agitazione; ma quando si tratta delle soluzioni ricche in acqua, la dissoluzione completa richiede qualche ora, malgrado un'agitazione continua del liquido. Questo si verifica tanto per il furfurolo quanto per il diacetil-etilene o l'etere acetacetico.

Mi contento del resto di fare un semplice raffronto, che — almeno per il momento — non può essere di alcun soccorso per spiegare il comportamento particolare delle curve di contrazione: esiste infatti un « tempo di dissoluzione » molto lungo — e non ancora stato studiato — per numerosi altri sistemi binari, come l'etere etilico, gli eteri composti e sostanze cicliche, come l'anilina, il cresolo e la chinolina, tutte in soluzione nell'acqua.

Dal punto di vista chimico, c'è tanto poca somiglianza fra il furfurolo — un'aldeide ciclica — e i due eteri composti alifatici di cui si trattava sopra, che sarebbe temerario di voler emettere una spiegazione d'ordine generale — tenendo conto della costituzione chimica — sulla base d'un

materiale sperimentale tanto ristretto e tanto disparato. Tra le sostanze che converrebbe esaminare prima di tutto, citerò l'acetacetone di una parte, e dall'altra derivati furilici più solubili nell'acqua, come l'alcool furilico; sarebbe forse anche interessante di studiare qualche derivato della serie pirrolica.

Come ho già fatto osservare nel lavoro precedente, le proprietà olfattive di queste soluzioni non possono essere misurate; sono del resto più o meno bene percepite secondo la perfezione del senso olfattivo dell'osservatore. Eppure sono interessanti a considerarsi, quando vengono a corroborare altre proprietà caratteristiche, come in questo caso il comportamento irregolare delle curve di densità.

#### INDICE DI RIFRAZIONE DELLE MISCELE FURFUROLO + ACQUA.

Insieme colle determinazioni di densità, ho misurato l'indice di rifrazione delle soluzioni di furfurolo ed acqua. L'apparecchio che ho adoperato è un gran spettrometro di Hildebrandt, che permette facilmente una lettura a meno di 5'', corrispondente circa a 1 unità della quinta decimale. La sorgente luminosa era fornita da un tubo di Geisler contenente un miscuglio d'idrogeno e d'elio. La riga gialla caratteristica dell'elio ha come lunghezza d'onda  $\lambda = 587,6 \mu\mu$ , appena  $2 \mu\mu$  di meno che la riga gialla del sodio; questo non dà una differenza sensibile nella grandezza dell'indice che per le sostanze con grande dispersione. Siccome la maggioranza delle determinazioni usuali d'indice si riferiscono almeno alla riga D, si ha una disposizione che permette di conoscere l'indice per il  $\lambda$  del sodio, senza che sia bisogno di trasporre la sorgente luminosa, evitando una perdita di tempo e una regolazione delicata (<sup>1</sup>). L'indice fu determinato inoltre per la riga rossa dell'idrogeno  $H_\alpha$  ( $\lambda = 656,3 \mu\mu$ ) e per la riga verde  $H_\beta$  ( $\lambda = 486,1 \mu\mu$ ). Siccome la riga violetta  $H_\gamma$  era più debole e quindi più difficile a collimare esattamente, l'indice non fu determinato per questa lunghezza d'onda; si trattava di poter fare misure coll'approssimazione massima per calcolare la « contrazione dell'indice di rifrazione » dei miscugli, che è molto debole nel caso del sistema furfurolo + acqua.

Per il furfurolo puro, ho trovato le costanti seguenti:

	$H_\alpha$	$H_\sigma$	$H_\beta$
22°1	1,51753	1,52497	1,54468
32 3	1,51243	1,51978	1,53932
46 5	1,50526	1,51255	1,53286
75 0	1,49088	1,49788	1,51761

(<sup>1</sup>) Nel caso d'una grande dispersione, una formula d'interpolazione (Cauchy) permette di calcolare l'indice con un'esattezza eguale a quella di una misura diretta.



Secondo Brühl (1) si ha a 20°  $H_\alpha = 1,51862$ ,  $D = 1,52608$  e  $H_\beta = 1,54566$ ; alla stessa temperatura, le mie esperienze darebbero i numeri seguenti:  $H_\alpha = 1,51858$ ,  $H_\beta = 1,52602$  e  $H_\beta = 1,54578$ . Come si vede, l'accordo è quasi completo, come del resto per la densità. Per l'acqua i risultati sono bene d'accordo con quelli di Ketteler (2), che ha fatto determinazioni molto esatte fino a 100°.

Nelle tavole seguenti è stato riportato: l'indice osservato  $n$ , quello calcolato secondo la formula  $n_v = \frac{p_1 + p_2}{\frac{p_1}{n_1} + \frac{p_2}{n_2}}$  (3), il rapporto  $n_v/n$  e la contrazione dell'indice  $C_n$ . Nella colonna seguente, si trova il valore della contrazione  $C_v$  alla stessa temperatura, donde si deduce il rapporto  $\frac{C_v}{C_n}$  o la « costante di rifrazione  $A$  »

% furfurolo	% acqua	t°	$n H_\alpha$	$n_v$	$n_v \cdot n$	$C_n$	$C_v$	$A$
96.3400	3.6600	23°7	1,50963	1,50898 <sub>2</sub>	0,99957 <sub>2</sub>	0,0427	0.143	3.35
6.5624	93.3476	21 75	1,34272	1,34180 <sub>2</sub>	0,99932	0,068	0.237	3.48
5.6935	94.3065	23 8	1,34091	1,34013 <sub>2</sub>	0,99942	0,058	0.196	3.38
4.6217	95.3783	24 05	1,33894	1,33833 <sub>2</sub>	0,99953 <sub>2</sub>	0,046 <sub>2</sub>	0.162	3.48

$n H_\beta$

96.3400	3.6600	23°7	1,51682	1,51613 <sub>2</sub>	0,99954 <sub>2</sub>	0,045 <sub>2</sub>	0.143	3.16
6.5624	93.3476	21 75	1,34496	1,34396 <sub>2</sub>	0,99925 <sub>2</sub>	0,074 <sub>1</sub>	0.237	3.20
5.6935	94.3065	23 8	1,34310	1,34225	0,99936 <sub>2</sub>	0,063 <sub>2</sub>	0.196	3.10
4.6217	95.3783	24 05	1,34107	1,34040 <sub>2</sub>	0,99950 <sub>2</sub>	0.049 <sub>2</sub>	0.162	3.27

% furfurolo	% acqua	t°	$n H_\beta$	$n_v$	$n_v \cdot n$	$C_n$	$C_v$	$A$
96.3400	3.6600	23°7	1,53594	1,53513	0,99947 <sub>2</sub>	0,052 <sub>2</sub>	0.143	2.71
6.5624	93.3476	21 75	1,34998	1,34872	0,99906 <sub>2</sub>	0,093 <sub>2</sub>	0.237	2.54
5.6935	94.3065	23 8	1,34806	1,34702 <sub>2</sub>	0,99923 <sub>2</sub>	0,076 <sub>2</sub>	0.196	2.55
4.6217	95.3783	24 05	1,34587	1,34505 <sub>2</sub>	0,99939 <sub>2</sub>	0,060 <sub>2</sub>	0.162	2.68

Un'altra serie è stata fatta a una temperatura più elevata.

% furfurolo	% acqua	t°	$n H_\alpha$	$n_v$	$n_v \cdot n$	$C_n$	$C_v$	$A$
96.3400	3.6600	30°3	1,50622	1,50562 <sub>2</sub>	0,99970 <sub>2</sub>	0,0291	0.091	3.13
6.5624	93.3476	31 85	1,34127	1,34049 <sub>2</sub>	0,99941 <sub>2</sub>	0,0581	0.211	3.63
5.6935	94.3065	35 4	1,33924	1,33857 <sub>2</sub>	0,99950 <sub>2</sub>	0.049 <sub>2</sub>	0.170	3.41
4.6217	95.3783	37 85	1,33690	1,33637 <sub>2</sub>	0,99960 <sub>2</sub>	0,039 <sub>2</sub>	0.136	3.47

$n H_\beta$

96.3400	3.6600	30°3	1,51336	1,51287 <sub>2</sub>	0,99968 <sub>2</sub>	0.031 <sub>2</sub>	0.091	2.86
6.5624	93.3476	31 85	1,34351	1,34264 <sub>2</sub>	0,99935 <sub>2</sub>	0.064 <sub>2</sub>	0.211	3.28
5.6935	94.3065	35 4	1,34143	1,34070	0,99945 <sub>2</sub>	0.054 <sub>2</sub>	0.170	3.12
4.6217	95.3783	37 85	1,33902	1,33844 <sub>2</sub>	0,99957	0.043	0.136	3.16

$n H_\gamma$

6.5624	93.3476	31°86	1,34854	1,34752 <sub>2</sub>	0,99924 <sub>2</sub>	0,075 <sub>2</sub>	0.211	2.79
5.6935	94.3065	35 4	1,34639	1,34546 <sub>2</sub>	0,99931 <sub>2</sub>	0,068 <sub>2</sub>	0.170	2.48
4.6217	95.3783	37 85	1,34376	1,34307 <sub>2</sub>	0,99941 <sub>2</sub>	0,050 <sub>2</sub>	0.136	2.69

(1) Loc. cit.

(2) Pogg. Annalen, 193 (1888).

(3) Journ. Chim. phys., 1910, 641.

Risulta da queste tavole che tutte le miscele hanno per indice di rifrazione più grande di quello calcolato colla formula, come accade per la densità. Ma questa « contrazione » dell'indice è tanto piccola, che la costante di rifrazione  $A$  (o il rapporto  $\frac{C_v}{C_n}$ ) varia abbastanza in conseguenza di piccoli errori d'osservazione. È già bisogno lavorare con molta accuratezza e ripetere le esperienze per ottenere una costanza dell'ordine di quella che è stata trovata.

Siccome il sistema furfurolo + acqua è il solo esaminato della serie fusilica, mi debbo contentare di far osservare che  $A$  (un poco superiore o inferiore a 3, secondo la lunghezza d'onda), è dello stesso ordine di grandezza di quello che si ha per numerosi altri sistemi finora studiati. In questo riguardo, il lavoro dovrà essere completato per lo studio di altri derivati furilici.

Ma l'esame del sistema furfurolo + acqua suggerisce già qualche considerazione interessante:

1) Alla stessa temperatura e per la stessa lunghezza d'onda,  $A$  è sensibilmente costante; le differenze non eccedono l'ordine dell'errore totale da cui possono essere affetti i risultati.

2) Alla stessa temperatura, il valore medio di  $A$  varia abbastanza secondo la lunghezza d'onda:  $A$  è approssimativamente 3.4 per  $H_\alpha$ , scende a 3.2 per  $H_\beta$  e a 2.6 per  $H_\gamma$ . Questa diminuzione di  $A$  risulta dall'aumento di  $C_n$  e si trova assai bene in rapporto coll'aumento dell'indice secondo la riga: anche nell'indice, la differenza è press'a poco 2.5 volte più grande tra  $H_\beta$  e  $H_\gamma$  che tra  $H_\alpha$  e  $H_\gamma$ . Questo fenomeno è generale; ma i sistemi binari, su i quali esistevano finora determinazioni a differenti  $\lambda$ , fornivano tutti una piccola dispersione; per ciò le differenze erano troppo poco marcate per permettere una conclusione sicura. Per esempio, ho trovato <sup>(1)</sup> per i miscugli alcool-acqua che  $A = 3.382$  per la riga del Li ( $\lambda = 670 \mu\mu$ ), 3.365 per quella del sodio ( $\lambda = 589 \mu\mu$ ) e 3.360 per quella del Tallio ( $\lambda = 535 \mu\mu$ ). Per altri sistemi binari, riguardo ai quali pubblicherò prossimamente, il fenomeno è più nettamente marcato, e tanto più in quanto almeno uno dei composti ha un potere dispersivo più grande.

Una osservazione interessante scaturisce dall'esame del sistema furfurolo + acqua: la differenza nel valore di  $A$  per le differenti lunghezze d'onda è indipendente dalla concentrazione, è la stessa per una soluzione a 4% che per una soluzione a 96% di furfurolo, mentre solo il furfurolo ha un potere dispersivo grande e l'acqua lo ha molto debole. È dunque la sostanza

<sup>(1)</sup> Journ. Chim. phys., 1910, 644 (vide erratum, id., 1911, 197); Mém. Acad. Roy. Belg., 1911, 17.

col potere dispersivo intenso che ha imposto il suo carattere alla costante di rifrazione  $A$ .

Bisognerà non dimenticare questo fatto quando si tratterà di stabilire una teoria generale dei fenomeni osservati, teoria che manca ancora, per difetto di materiale sperimentale. Insomma, questo è un corollario del fatto che — per una lunghezza d'onda determinata —  $A$  è costante qualunque sia la concentrazione; si vede dunque che questa proposizione resta vera per altre  $\lambda$ , anche quando si tratta di sostanze a potere dispersivo molto intenso.

3) Considerando le esperienze fatte a una temperatura più elevata, si vede poca differenza nel valore di  $A$ : la media è press'a poco la stessa che a  $25^\circ$ . Fo astrazione dalla soluzione a  $95,34\%$ , per la quale si ha una diminuzione di  $A$  tanto per  $H_\alpha$  che per  $H_\epsilon$  (per  $H_\beta$  la determinazione non era possibile con una esattezza assai grande). Senza voler negare che  $A$  diminuisce coll'elevazione di temperatura, credo pure che in questo caso la differenza proviene in gran parte da difficoltà di osservazione: infatti, siccome  $C_v$  e  $C_n$  diminuiscono molto rapidamente coll'aumento della temperatura, il valore di  $A$  diviene molto incerto. Non voglio con ciò dire che la temperatura sia senza influenza sul valore di  $A$ : probabilmente vi è una piccola diminuzione, come nel caso dei miscugli piridina + acqua <sup>(1)</sup>, allorchè le sostanze alifatiche, miste coll'acqua, danno un leggero aumento di  $A$  quando la temperatura s'innalza. È a deplorare che non si possano determinare sperimentalmente le variazioni di  $C_n$  fino a  $75^\circ$ , come fu fatto per le variazioni di  $C_v$ . Infatti, se  $A$  varia un poco colla temperatura, è verosimile che questa variazione sia leggera e regolare; in altri termini, che le curve  $C_n$  abbiano lo stesso comportamento generale che le curve  $C_v$ , come ho dimostrato per i miscugli acetone + acqua <sup>(2)</sup>. È dunque a prevedere che le curve che mostrano come varia  $C_n$  con la temperatura, si presenterebbero coll'incurvazione caratteristica osservata per le curve  $C_v$ . Spero di trovare un esempio di questo genere, in cui si possa fare questa verifica sperimentale.

Riassumendo, la sola variazione di  $A$  bene marcata è quella che subisce secondo la lunghezza d'onda; mentre le piccole variazioni di  $A$ , secondo la concentrazione o la temperatura sono dell'ordine di grandezza degli errori sperimentali; è vero che, come ho già detto, lo studio del sistema furfurolo + acqua è particolarmente difficile. Il problema sarebbe da completare collo studio d'altri derivati della serie del furano più solubili nell'acqua, come l'alcool furilico; mi propongo di farlo prossimamente.

Colgo l'occasione di esprimere i miei vivi ringraziamenti al prof. Raffaello Nasini, il quale benevolmente mi ha accolto nel suo laboratorio, per l'interesse che ha mostrato prendere alle mie ricerche.

<sup>(1)</sup> Journ. Chim. phys., 1910, 694.

<sup>(2)</sup> Journ. Chim. phys., 1910, 666; id. 1911, 66 e figg. 26-27.

Chimica fisica. — *Sugli spettri di assorbimento di sali inorganici complessi*. Nota preliminare di ELENA VALLA, presentata dal Socio R. NASINI <sup>(1)</sup>.

Gli studi degli spettri d'assorbimento delle sostanze in soluzione riguardano per ora soprattutto le combinazioni organiche, le sostanze coloranti, e in questo campo sono state trovate importanti regolarità circa l'influenza della sostituzione di radicali diversi nella molecola sulla posizione delle strie di assorbimento. Nel campo inorganico invece le ricerche hanno un'estensione assai minore: il risultato di indole generale più importante dal punto di vista chimico si ha nella legge provata sperimentalmente da Ostwald (*Zeit. f. phys. Chem.* 9, 579) che l'assorbimento di un elettrolita completamente dissociato si compone additivamente dell'assorbimento dello ione positivo e di quello dello ione negativo, e che perciò il colore di una soluzione diluita dipende dal colore degli ioni liberi. Dal lato pratico le applicazioni degli spettri di assorbimento in chimica organica si limitano soprattutto alla determinazione quantitativa o al riconoscimento di alcune combinazioni.

Gli studi del Werner <sup>(2)</sup>, del Miolati ecc. da una parte, di Bodländer ed Abegg <sup>(3)</sup> dall'altra, han portato nuova luce e nuovi metodi e criterii di ricerca per le combinazioni complesse e soprattutto per gli ioni complessi, metodi essenzialmente fisico-chimici. Ora nel campo inorganico non è stata sin qui intrapresa alcuna ricerca sistematica d'indole generale per mettere in rilievo quali influenze abbia sullo spettro d'assorbimento di una data combinazione o, per dir meglio, di un dato ione il formarsi di uno ione complesso. Per tale studio si prestano bene i metallo-ammoniacati, in special modo del cobalto e del cromo, giacchè in questi è possibile ottenere serie di sali, in cui vari progressivamente il numero di molecole d'ammoniaca e di residui acidi, quale quello dell'acido nitroso, e compiere ricerche in un certo senso analoghe a quelle eseguite sin qui nel campo delle sostanze coloranti organiche.

Il problema appare subito assai complesso in quanto che in questo caso si ha in soluzione un equilibrio complicato: si deve tener conto del sale indissociato, dello ione complesso e della dissociazione di questo in ione

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Pisa. La signorina Valla nell'anno 1910-911 fu assistente privato nel mio Istituto e godette di un assegno prelevato sul fondo elargito dal compianto benemerito nostro Socio straniero, Dott. Ludwig Mond. (Vedi questi *Rendiconti*, fasc. 11, 2° sem. 1911). R. NASINI.

<sup>(2)</sup> Neuere Anschauungen in der Gebiet der anorg. Ch. Leipzig.

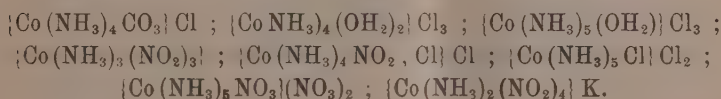
<sup>(3)</sup> Z. f. anorg. Ch. 20 (1899).



semplice e parte neutra, e i rapporti di dissociazione variano naturalmente oltre che colla natura del sale anche colla concentrazione. Le ricerche quindi sugli spettri di assorbimento non possono andar disgiunte da ricerche sistematiche, parallele sullo stato di dissociazione del sale e dello ione in soluzione.

I dati seguenti d'indole preliminare, servono in primo luogo a fissare il piano di lavoro e, soprattutto, richiedendo le ricerche intraprese gran copia di esperienze accurate e quindi molto tempo, a prendere data per riserbarmi in certo modo tale campo di studio, e non correre rischio di perdere una notevole quantità di lavoro.

Le esperienze qui riportate si riferiscono ai seguenti sali:



Essi furono preparati seguendo i metodi indicati nel trattato del Gmelin-Kraut, ultima ed., e risalendo quando è parso necessario alle memorie originali. La loro purezza è stata verificata sempre mediante analisi accurata. La normalità delle soluzioni adoperate è stata riferita alla grammomolecola. L'apparecchio usato in queste ricerche è uno spettrografo, modello grande, firma Krüss, a tre prismi; con doppia fenditura e rombo di Hüfner; sorgente luminosa una lampada Auer.

Le misure riportate nelle tabelle sono riferite alla scala dell'apparecchio, la quale è stata graduata nel modo seguente:

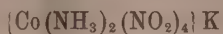
	Linee della scala	Lunghezza d'onda
Linea $\alpha$ dello stronzio . . .	9.50	6060
Linea gialla del sodio . . .	11.20	5896
Linea verde del tallio . . .	16.00	5350
Linea $\delta$ dello stronzio . . .	27.90	4607

Le misure si riferiscono tutte ad una temperatura di circa 20° e per ogni serie fu controllata la scala: per modo che non è il caso di tener conto dell'errore relativo alle variazioni di temperatura, per l'impostazione dell'apparecchio. Nelle tabelle  $E$  indica il coefficiente di estinzione,  $A$  il coefficiente d'assorbimento, cioè  $E$  diviso per la normalità della soluzione.

Un paragone collo spettro del cobalto trivalente non si può naturalmente fare, essendo tale ione stabile solo in complessi: solo indirettamente, si potrà, spero, arrivare a qualche deduzione esaminando un gran numero di sali complessi; non è il caso di far dei confronti collo spettro d'assorbimento

delle soluzioni di cloruro cobaltoso, giacchè lo spettro di uno ione varia col variare della sua carica.

Come prima osservazione generale, riguardo le sostanze studiate, si ha che lo spettro d'assorbimento si presenta differente da sale a sale, e col variare della concentrazione, varia il coefficiente di assorbimento. Questo era prevedibile dato l'equilibrio complesso che esiste in soluzione; però gli spettri di assorbimento di tutte le sostanze studiate, meno una, presentano un massimo compreso fra 18 e 21 della scala, e la posizione di tale massimo rimane invariata per ciascuna sostanza, col variare della diluzione nell'ambito naturalmente delle concentrazioni adoperate. Solo per



lo spettro di assorbimento ha un aspetto differentissimo dai rimanenti.

Per trarre qualsiasi deduzione sull'influenza dei gruppi entranti nel complesso riguardo la posizione del massimo di assorbimento, è bene aspettare di avere un numero maggiore di esperienze, le quali sono in corso parallelamente allo studio, fin dove è possibile, dei rapporti di dissociazione in soluzione.

SCALA	CONCENTRAZIONE $\frac{n}{92}$											
	1°		2°		3°		4°		5°			
	$[Co(NH_3)_4CO_3]Cl$		$[Co(NH_3)_4(OH_2)_2]Cl_3$		$[Co(NH_3)_5(OH_2)]Cl_3$		$[Co(NH_3)_3(NO_3)_3]$		$[Co(NH_3)_4(NO_3)_2]Cl$			
	E	A	E	A	E	A	E	A	E	A		
9.5 . . .	0.24141	7.7	0.51851	16.6	0.08814	2.8	0.15381	4.9	0.14613	4.7		
10 . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
11 . . .	0.35001	11.2	0.66839	21.4	0.11394	3.6	0.21085	6.7	0.16137	5.2		
12 . . .	0.48107	15.4	0.79657	25.5	0.17609	5.6	0.25527	8.2	0.20412	6.5		
13 . . .	0.64225	20.5	1.10175	35.3	0.21484	6.9	0.29003	9.3	0.28443	9.1		
14 . . .	0.81064	25.9	—	—	0.31175	10	0.33244	10.6	0.31702	10.15		
15 . . .	1.0503	33.1	1.26198	40.4	0.47494	15.15	0.40654	13	0.57403	18.4		
16 . . .	1.11126	35.55	1.37401	44	0.53782	17.2	0.41497	13.3	0.66276	21.2		
17 . . .	1.18865	38	1.50596	48.2	0.68124	21.8	0.46240	14.8	0.81954	26.2		
18 . . .	1.20194	38.5	1.59506	51	0.71391	22.8	0.48785	15.6	1.13513	36.3		
19 . . .	1.18865	38	1.64246	52.5	0.80787	25.85	0.44326	14.2	—	—		
20 . . .	1.10449	35.3	1.63043	52.2	0.81954	29.4	0.40654	13	—	—		
21 . . .	—	—	—	—	0.81954	29.4	0.36173	11.6	—	—		
22 . . .	0.98945	31.7	1.57519	50.4	0.81954	29.4	0.32222	10.3	—	—		
23 . . .	—	—	1.48572	47.55	0.78888	25.2	0.31175	10	—	—		
24 . . .	0.80346	25.7	1.35526	43.4	0.74624	23.9	0.28443	9.1	—	—		
25 . . .	—	—	1.27184	40.7	0.70329	22.5	0.26600	8.5	—	—		
26 . . .	—	—	1.12057	35.8	0.66978	21.4	0.24920	7.9	—	—		
27 . . .	—	—	0.94792	31	0.64591	20.7	0.23045	7.4	—	—		
28 . . .	—	—	0.92686	29.7	0.54407	17.4	0.22401	7.2	—	—		
29 . . .	—	—	—	—	0.44326	14.2	0.18327	5.9	—	—		
30 . . .	—	—	0.75587	24.2	0.39794	12.7	0.17609	5.6	—	—		

SCALA	CONCENTRAZIONE $\frac{n}{64}$									
	2°		6°		7°		3°		5°	
	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] Cl <sub>3</sub>		[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl] Cl <sub>3</sub>		[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]		[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (OH <sub>2</sub> )] Cl <sub>2</sub>		[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>2</sub> ) Cl] Cl	
	E	A	E	A	E	A	E	A	E	A
9.5	0.47712	30.5	0.43775	27.8	0.11394	7.3	0.09691	6.2	0.09691	6.2
10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	0.50515	32.3	0.53148	34	0.12710	8.1	0.12057	7.7	0.12222	7.8
12	0.51851	33.2	0.59106	37.8	0.19312	12.35	0.12057	7.7	0.14613	9.35
13	0.60423	38.7	0.66839	42.8	0.23045	14.75	0.13830	8.85	0.16137	10.3
14	0.62325	39.9	0.78533	50.3	0.27875	17.8	0.18327	11.7	0.20412	13.1
15	0.67578	43.25	0.85733	56.4	0.36173	23.15	0.20412	13.1	0.30643	19.6
16	0.70070	44.85	0.93952	60.1	0.41716	28.6	0.22401	14.3	0.33244	21.2
17	0.74435	48.3	0.96848	62	0.47422	30.4	0.26717	17.1	0.39794	25.5
18	0.77085	49.3	0.97035	62.1	0.51055	32.7	0.27068	17.3	0.46240	29.6
19	0.80618	51.6	0.94151	59.6	0.62325	39.9	0.29003	18.6	0.49831	31.9
20	0.82607	52.9	0.88874	56.9	0.60206	38.5	0.34212	21.9	—	—
21	0.79934	50.9	0.86923	55.6	0.57978	37.1	0.30643	19.6	0.57403	36.7
22	0.78812	50.45	0.81291	52	0.56820	36.4	0.29003	18.6	—	—
23	0.74819	47.9	0.78533	50.3	0.53148	34	0.29003	18.6	—	—
24	0.63043	40.35	0.76343	48.9	0.51851	33.2	0.27300	17.5	—	—
25	0.61278	39.2	0.73239	46.9	0.50515	32.3	0.25527	16.3	—	—
26	0.56320	36.4	0.72591	46.5	0.47712	30.5	0.21085	13.5	—	—
27	—	—	0.71600	45.9	0.45939	29.4	0.21085	13.5	—	—
28	0.53148	34	0.67578	43.5	0.44091	28.2	0.20412	13.1	—	—
29	—	—	0.63347	40.5	0.43775	27.4	0.20412	13.1	—	—
30	0.43136	27.6	0.61700	39.5	0.35411	22.7	0.17609	11.3	—	—



[illegible]



Il miscuglio  $m$  non dà nè separazione primaria nè separazione secondaria, ed i miscugli  $H, P, Q$  passano direttamente dalla separazione primaria alla quaternaria.

Il solido di cristallizzazione del sistema SRT prende l'aspetto della fig. 2. La superficie  $R'_1q'_2m'_3p'_2$  è la superficie di cristallizzazione primaria

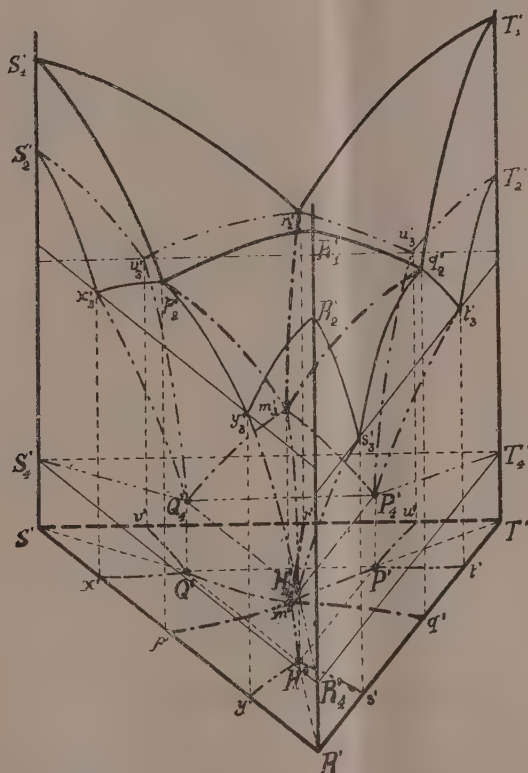


FIG. 2.

di B, la superficie  $T'_1r'_2m'_3q'_2$  è quella di D, la superficie  $S'_1p'_2m'_3r'_2$  è quella di C. Le curve  $p'_2m'_3, r'_2m'_3, q'_2m'_3$  hanno per proiezione sul piano delle concentrazioni le curve segnate con le stesse lettere senza indici, le quali curve corrispondono a quelle segnate con le stesse lettere senza apice nella fig. 1.

Dopo la cristallizzazione primaria di B si può avere cristallizzazione secondaria di BA, di BC e di BD. Presentano la prima i miscugli compresi nel campo  $R's'H'y'$ , la seconda i miscugli contenuti in  $p'y'H'm'$ , e la terza i miscugli del campo  $q's'H'm'$ : le relative superficie di cristallizzazione sono  $R'_2s'_3H'_4y'_3, p'_2y'_3H'_4m'_3, q'_2s'_3H'_4m'_3$ . Dopo la cristallizzazione primaria di D

può aversi cristallizzazione secondaria di DA, di DB, di DC, a seconda che i miscugli sono contenuti in  $T'u'P'l'$ , oppure in  $q't'P'm'$ , oppure infine in  $r'u'P'm'$ . Le superficie di cristallizzazione corrispondenti sono  $T_2u_3P_4t_3$ ,  $q_2t_3P_4m_3$ ,  $r_2u_3P_4m_3$ . Infine, dopo la cristallizzazione primaria di C, si ha la secondaria o di CA, o di CD, o di CB, a seconda che i miscugli appartengono relativamente ai campi  $S'x'Q'v'$ ,  $r'v'Q'm'$ ,  $p'x'Q'm'$ ; le superficie di cristallizzazione secondaria relative a questi campi sono  $S_2x_3Q_4v_3$ ,  $r_2v_3Q_4m_3$ ,  $p_2x_3Q_4m_3$ .

Rispetto alla separazione terziaria il triangolo delle concentrazioni può considerarsi diviso nei campi  $R'H'P'T'$ ,  $T'P'Q'S'$ ,  $S'Q'H'R'$ ,  $H'P'Q'$ , nei quali si hanno rispettivamente le separazioni terziarie di BDA, DCA, CBA, BDC. Ognuno di questi campi si suddivide a sua volta in parecchi sottocampi in ciascuno dei quali la stessa separazione terziaria si presenta dopo una secondaria diversa di una diversa coppia di componenti. Così in  $R'H'P'T'$  la separazione terziaria di BDA può aversi dopo la secondaria di BA, o di BD, o di DA a seconda che si considerano i miscugli rispettivamente dei campi  $R'H's'$ ,  $s'H'P't'$ ,  $t'P'T'$ : al primo di questi campi corrisponde una superficie di cristallizzazione terziaria elicoidale con le generatrici che discendono dalla orizzontale per  $s_3$  alla retta  $R_4H_4$  poggiate alla verticale per  $R'$  ed alla curva  $s_3H_4$ ; al secondo corrisponde una superficie cilindrica a generatrici orizzontali con direzione  $R'T'$  discendenti dalla orizzontale  $s_3t_3$  alla orizzontale  $H_4P_4$  e poggiate alle curve  $s_3H_4$  e  $t_3P_4$ ; al terzo corrisponde una superficie elicoidale a generatrici discendenti dalla orizzontale per  $t_3$  alla retta  $T_4P_4$  e poggiate alla verticale per  $T'$  ed alla curva  $t_3P_4$ . Lo stesso vale per i campi  $T'P'Q'S'$ ,  $S'Q'H'R'$ ,  $Q'P'H'$ , con la sola avvertenza per  $Q'P'H'$  che le superficie di cristallizzazione terziaria sono qui tutte cilindriche.

La superficie di cristallizzazione quaternaria è un piano che passa per i punti  $H_4P_4Q_4$ .

Il diagramma dei tempi di arresto della temperatura in corrispondenza della separazione dell'eutettico quaternario è un tronco di piramide a basi parallele e la base superiore ha per proiezione sulla base inferiore — che è il triangolo delle concentrazioni — precisamente il triangolo  $H'P'Q'$ .

I punti H, P, Q (fig. 1) sono le proiezioni sul piano RST dello stesso punto O, fatte dai centri di proiezione B, D, C, in maniera che il punto O resta senz'altro individuato quando si conoscano i punti H, P e Q.

Esaminiamo ora la sezione  $\beta\gamma\alpha$  (fig. 1). In essa si riscontrano le sole curve singolari  $\theta\xi$ ,  $\theta\rho$ ,  $\theta\pi$ , le quali rappresentano le intersezioni dei coni aventi per direttrici le curve  $OO_3$ ,  $OO_2$ ,  $OO_1$  e per vertice il vertice A. Il solido di cristallizzazione di questa sezione è quello rappresentato nella



fig. 3. dove  $\beta'_1\gamma'_1\alpha'_1$  è la superficie di cristallizzazione primaria di A, che è l'unica cristallizzazione primaria che qui si incontra.

Dopo la cristallizzazione primaria di A si può avere cristallizzazione secondaria di AB, AD, AC: le relative superficie sono  $\beta'_2\xi'_3\theta'_4\pi'_3$ ,  $\gamma'_2\varrho'_3\theta'_4\xi'_3$ ,  $\alpha'_2\pi'_3\theta'_4\varrho'_3$ .

Rispetto alla separazione terziaria il triangolo base può considerarsi diviso nei tre  $\beta'\theta'\gamma'$ ,  $\gamma'\theta'\alpha'$ ,  $\alpha'\theta'\beta'$ , nei quali si ha rispettivamente separazione terziaria di ABD, ADC, ACB. Nel campo  $\beta'\theta'\gamma'$  la separazione terziaria di ABD si può avere dopo la secondaria di AB (in  $\beta'\theta'\xi'$ ) o di AD

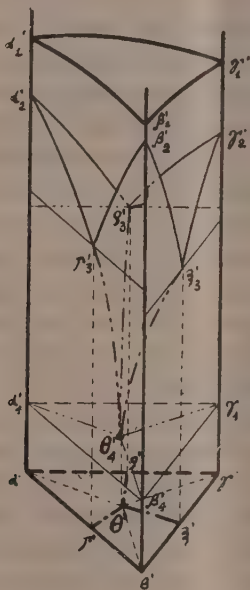


FIG. 3.

(in  $\xi'\theta'\gamma'$ ); a questi sotto-campi corrispondono due superficie elicoidali che si intersecano lungo la curva  $\xi'_3\theta'_4$  ed hanno le generatrici rispettivamente poggiate sulle verticali per  $\beta$  o per  $\gamma$ . Nel campo  $\gamma'\theta'\alpha'$  la separazione terziaria di ADC può aversi dopo la secondaria di AD (in  $\gamma'\theta'\varrho'$ ) o di AC (in  $\varrho'\theta'\alpha'$ ), e a ognuno di questi sotto-campi corrisponde egualmente una superficie elicoidale. Infine anche nel campo  $\alpha'\theta'\beta'$  la separazione terziaria di ACB può aversi dopo la secondaria di AC (in  $\alpha'\theta'\pi'$ ) o di AB (in  $\pi'\theta'\beta'$ ), e a ognuno di questi sotto-campi ancora una volta corrisponde una superficie elicoidale di cristallizzazione terziaria.

La superficie di cristallizzazione quaternaria è un piano che contiene il punto  $\theta'_4$  e le rette  $\beta'_4\theta'_4$ ,  $\gamma'_4\theta'_4$ ,  $\alpha'_4\theta'_4$  in cui vanno a terminare le superficie di separazione terziaria.

Il diagramma dei tempi di fermata eutettica è in questo caso una piramide che ha per base il triangolo delle concentrazioni ed ha il vertice sulla verticale per  $\theta'$ .

Per mezzo delle due sezioni RST e  $\beta\gamma\alpha$  si possono così conoscere il punto O, le curve  $OO_3$ ,  $OO_2$ ,  $OO_1$ , il numero di isoterme che si vuole sulle superficie  $LO_3OO_1$ ,  $NO_2OO_3$ ,  $MO_1OO_2$ , e quindi anche queste superficie. La sezione SRT concorre poi a far conoscere le superficie  $IO_3OO_4$ ,  $GO_2OO_4$ ,  $HO_1OO_4$  perchè individua le curve  $qm$ ,  $rm$ ,  $pm$ , ed entrambe le sezioni concorrono a far conoscere le superficie isoterme di separazione primaria quando su di esse si traccino le linee isoterme di separazione primaria.

Due sezioni come quelle indicate servono adunque ad individuare tre superficie di separazione secondaria, e precisamente quelle che non tagliano la faccia del tetraedro alla quale sono stati tirati paralleli i piani individuanti le sezioni stesse. Occorrerebbero perciò almeno tre coppie di sezioni a questo modo per determinare tutte e sei le superficie di separazione secondaria. Se invece si studiano quattro sezioni ottenute a mezzo di quattro piani condotti ciascuno parallelo ad una delle quattro facce del tetraedro in maniera che il piano stesso si trovi sempre posto nello stesso modo rispetto al punto rappresentante l'entettico quaternario ed alla faccia a cui esso piano è parallelo, è ovvio che esse bastano a descrivere tutte e sei le superficie di separazione secondaria.

Si può perciò operare a mezzo di sezioni poste come RTS, o a mezzo di sezioni come  $\beta\gamma\alpha$ . Se la prima specie di sezioni può essere interessante a studiarsi perchè già essa sola dà un'idea delle caratteristiche del sistema quaternario, in genere essa risulta complicata, ed il solido di cristallizzazione viene ad essere costituito da un complesso tale di superficie di cristallizzazione che lo studio ne sarà molto difficoltoso. Invece la sezione  $\beta\gamma\alpha$  sarà sempre relativamente semplice, e perciò sopra sezioni di questo genere vogliamo più specialmente portare la nostra attenzione.

Se si considera il solido di cristallizzazione che ad essa si riferisce (fig. 3), si vede che — astrazion fatta dalla superficie di cristallizzazione primaria — esso si presenta identico al diagramma nello spazio di un vero sistema ternario. Perciò, se si tralascia di considerare sulle curve di raffreddamento dei miscugli i primi gomiti corrispondenti ai ritardi di raffreddamento dovuti all'inizio di separazione di un solo solido, la determinazione del diagramma nello spazio di sezioni come  $\beta\gamma\alpha$  può farsi come se si trattasse di un vero sistema ternario. Tenendo poi conto anche dei primi gomiti si può descrivere pure la superficie di separazione primaria.

Se il piano  $\beta\gamma\alpha$  si sposta parallelamente a se stesso nello spazio di separazione primaria di A senza mai tagliare nessuna delle superficie di separazione secondaria, le diverse figure di intersezione del piano stesso con le

superficie isoterme concorrenti in A sono figure omotetiche. Perciò qualunque sia la posizione che prende il piano  $\beta\gamma\alpha$  nel suo muoversi, le relative superficie di cristallizzazione secondaria, terziaria e quaternaria potranno ottenersi le une dalle altre variando le dimensioni di lunghezza e larghezza nello stesso rapporto in cui stanno i rispettivi lati corrispondenti dei diversi triangoli delle concentrazioni.

Per conoscere adunque le proprietà relative ai fenomeni di cristallizzazione secondaria, terziaria e quaternaria in un sistema quaternario sono necessarie e sufficienti quattro sezioni condotte come la  $\beta\gamma\alpha$ .

Non è però lo stesso dei fenomeni di cristallizzazione primaria, e per conoscere questi c'è bisogno di quel numero di sezioni che più si riterranno opportune in ogni caso per praticamente determinare superficie isoterme di separazione primaria. Difatti al muoversi della sezione  $\beta\gamma\alpha$  nel modo detto, la relativa superficie di cristallizzazione primaria varia continuamente, e nel modo che è inerente alle proprietà del sistema quaternario; se su questa superficie si tracciano le isoterme che interessa determinare, ed in corrispondenza si descrivono le isoterme stesse sul triangolo delle concentrazioni, queste isoterme debbono anche essere le intersezioni del triangolo stesso con le relative superficie isoterme di separazione primaria del sistema quaternario.

Come si vede, lo studio dei sistemi quaternari in cui non si hanno nè composti, nè cristalli misti si presenta relativamente semplice operando nella maniera da noi indicata. Se dal lato geometrico può presentare qualche difficoltà l'uso, nella rappresentazione, del tetraedro regolare, si vedrà se praticamente non sia più comodo l'adottare il tetraedro trirettangolo, per la rappresentazione nel piano del quale molto agevole si mostra l'ordinaria proiezione di Monge quando due delle sue facce si pongano parallele ai piani di rappresentazione.

Più complesso è lo studio dei sistemi quaternari quando compaiono composti binari, ternari o quaternari e conseguentemente si presenta la possibilità di altri punti invarianti, di trasformazione ed eutettici. Analogamente a quel che abbiamo già fatto per i sistemi ternari, <sup>(1)</sup> potremmo qui dedurre i casi di comparsa di composti dal presentarsi di lacune di miscibilità allo stato solido; ma, pur avendo in animo di compiere in seguito una trattazione generale teorica dei sistemi quaternari, per ora torneremo sull'argomento trattando dei casi in cui compaiono composti senza partire dalla miscibilità allo stato solido, perchè la discussione che veniamo svolgendo ha soprattutto lo scopo di spianare la strada allo studio sistematico, che abbiamo iniziato, delle leghe quaternarie di Pb, Cd, Sn, Bi.

(1) N. Parravano e G. Sirovich. *Gazzetta chimica Ital.* 41 I, 417, 478, 569, 621 (1911).

**Chimica-fisica.** — *La reazione del siero di sangue di alcuni mammiferi studiata col metodo elettrometrico* <sup>(1)</sup>. Nota V del dott. G. QUAGLIARIELLO, presentata dal Corrisp. F. BOTTAZZI.

Riferisco i risultati di alcune determinazioni di reazione del siero di sangue eseguiti col metodo elettrometrico. I particolari della tecnica da me adottata sono descritti nella mia Nota precedente <sup>(2)</sup>.

La misura della F. E. M. nel maggior numero delle esperienze venne fatta col metodo dell'extrapolazione col KCl; le più remote esperienze (contrassegnate coll'asterisco) furono fatte col metodo di Bugarsky.

Per il calcolo della concentrazione degli idrogenioni, considerando la soluzione di HCl 0,01 n. come completamente dissociata, ho applicato senz'altro la formula:

$$\log C_H = -2 - \frac{F.E.M.}{RT},$$

in cui l'R è la costante dei gas e T la temperatura assoluta a cui venne fatta la misura.

Per il calcolo della concentrazione degli idrossilioni mi son valso della formula:

$$C_{OH} = \frac{K_{H_2O}}{C_H},$$

in cui  $K_{H_2O}$  indica il prodotto degli ioni dell'acqua alla temperatura dello esperimento. Questo valore ho ricavato per interpolazione dai dati di Lundén <sup>(3)</sup>.

Naturalmente nei casi in cui seguii il metodo di Bugarsky la forza elettromotrice trovata venne addizionata con quella calcolata che si genera in senso contrario fra la soluzione acida e la soluzione di NaCl.

<sup>(1)</sup> Dall'Istituto di Fisiologia sperimentale della Regia Università di Napoli.

<sup>(2)</sup> Questi Rendiconti, pag. 107.

<sup>(3)</sup> H. Lundén, *Hydrolyse des sels des acides faibles et de bases faibles et sa variation avec la température*. Journ. de Chim. physique, V, 574, 1907.



TABELLA I.

Esper.	Data	T° C	F. E. M. volta	$C_H \times 10^7$ gr. eq./l.	$C_{OH} \times 10^7$ gr. eq./L.	$\frac{C_{OH}}{C_H}$	OSSERVAZIONI
Siero di sangue umano							
1	1911 $\frac{2}{3}$	15°	0,3414	0,105	3,41	32	Sangue ottenuto per salasso dalla mediana basilica d'un adulto sano, 4 ore dopo il pasto.
2	" $\frac{27}{4}$	18° 8	0,3439	0,115	5,63	48	Siero di sangue d'un sifilitico.
3	" $\frac{28}{4}$	19°	0,3337	0,171	3,78	22	Siero di sangue di una donna di 30 anni affetta da nefroptosi e febbricola.
4	" "	"	0,3518	0,096	6,72	70	Siero mescolato proveniente da due individui, affetti l'uno da vizio mitralico, l'altro d'arteriosclerosi.
Siero di sangue di cane							
1*	1910 $\frac{16}{11}$	19°	0,3300	0,209	3,06	13	—
2*	1911 $\frac{4}{3}$	18°	0,3270	0,215	2,83	13	—
3*	" $\frac{10}{3}$	13°	0,3322	0,139	2,88	13	—
4*	" $\frac{17}{8}$	14°	0,3371	0,119	3,51	29	—
5	" $\frac{21}{3}$	15°	0,3267	0,190	2,57	13	—
6	" $\frac{25}{3}$	16°	0,3173	0,290	1,72	6	—
7	" $\frac{29}{3}$	17°	0,3342	0,155	3,54	22	—
8	" $\frac{30}{3}$	15°	0,3184	0,266	1,73	6	—
9	" $\frac{5}{4}$	16° 5	0,3230	0,231	2,15	9	—
10	" $\frac{6}{4}$	16°	0,3271	0,195	2,55	13	—
11	" $\frac{11}{4}$	15° 5	0,3262	0,194	2,31	11	—
12	" $\frac{8}{5}$	19	0,3262	0,232	2,71	11	—
			Media <sup>(1)</sup>	0,221	2,88	13	
Siero di sangue di coniglio							
1	1910 $\frac{19}{11}$	19°	0,3216	0,291	2,19	7	—
2	" $\frac{11}{11}$	"	0,3156	0,369	1,73	4	—
3	" $\frac{16}{11}$	"	0,3186	0,329	1,95	6	—
4	" $\frac{17}{11}$	"	0,3036	0,595	1,07	2	—
5	" $\frac{9}{12}$	"	0,3280	0,226	2,32	12	—
6	" $\frac{9}{12}$	"	0,3230	0,276	2,32	8	—
7	91,1 $\frac{4}{4}$	16,3	0,3229	0,232	2,14	9	—
			Media <sup>(1)</sup>	0,309	2,07	6,7	
Siero di sangue di pollo							
1	1911 $\frac{25}{4}$	18°	0,3124	0,385	1,62	4,2	—
2	" $\frac{27}{4}$	"	0,3340	0,162	3,83	23,6	—
			Media <sup>(1)</sup>	0,214	2,98	13,9	

(<sup>1</sup>) La media della  $C_H$  è stata calcolata sul valore medio del rapporto  $\frac{C_{OH}}{C_H}$ , messa  $[OH] \cdot [H^+] = 0,64 \times 10^{-14}$ . Essa si riferisce quindi alla temperatura media di 19° C.

$$C_H = \sqrt{\frac{0,64 \times 10^{-14}}{\frac{C_{OH}}{C_H}}}. \text{ Lo stesso va detto pel valore medio di } C_{OH}.$$

I valori da me ottenuti per il siero di sangue di cane e di coniglio coincidono abbastanza bene con quelli ottenuti da altri autori.

Per il cane, Szili <sup>(1)</sup> trovò infatti  $C_{OH} = 3,06$  (media di parecchie determinazioni), e Michaelis e Rona <sup>(2)</sup>, in una unica ricerca, trovarono  $C_{OH} = 4 \times 10^{-7}$ ; e per il coniglio gli stessi autori trovarono rispettivamente  $C_{OH} = 2,27$  e  $2,2 \times 10^{-4}$  <sup>(3)</sup>.

Per il sangue di pollo non esistono, ch'io sappia, altre ricerche.

Per il sangue umano i valori di alcalinità da me ottenuti sono alquanto più elevati di quelli dati dalla maggioranza degli autori; ciò anche se si considera la sola prima ricerca, che si riferisce ad individuo sano, potendo nelle altre l'alcalinità, relativamente elevata, dipendere dai processi morbosi; la qual cosa per altro non si può affermare, sia per la piccola deviazione dal valore normale, sia per essere la ricerca unica.

Dalle ricerche di Farkas <sup>(4)</sup> risulta infatti per il siero di sangue di donne, durante la gravidanza e il puerperio, una reazione media corrispondente a  $C_{OH} = 2 \times 10^{-7}$ , e da quelli di Pfaundler <sup>(5)</sup> su adulti sani, una  $C_{OH} = 2 \times 10^{-7}$ . Nel mio caso, la reazione, alla temperatura media di 19°C, corrisponde invece a  $C_{OH} = 4,55 \times 10^{-7}$ .

I seguenti valori, recentemente trovati da Michaelis e Rona <sup>(6)</sup>, sono ancora più elevati:

Siero di sangue di uomo sano	$C_{OH} = 16 \times 10^{-7}$
" " " affetto da tifo	" $6,6 \times 10^{-7}$
" " " nefrite cronica	" $6,7 \times 10^{-7}$

Astraendo dal primo valore, il quale è in verità troppo alto per poterlo ammettere esatto, gli altri due sono tuttavia notevolmente più elevati di quelli riscontrati in altri animali.

Da tutto ciò non si può trarre che un'unica conclusione, e cioè che per il siero di sangue umano i valori esistenti riguardo alla sua reazione attuale sono scarsi e poco concordi.

<sup>(1)</sup> A. Szili, *Weitere Untersuchungen über Vergiftung mit anorganischen und organischen Säuren*. Pflüg. Arch. CXXX, 134, 1909.

<sup>(2)</sup> L. Michaelis, u. P. Rona, *Elektrochemische Alkalinitätsmessungen an Blut und Serum*. Bioch. Zeitschr. XVIII, 317, 1909.

<sup>(3)</sup> Anche C. Foà, (*La reazione dei liquidi dell'organismo determinata col metodo elettrometrico*. Arch. di Fisiol. III, 369, 1906), determinò in un caso la concentrazione degli idrogenioni in siero di sangue di cane e di coniglio. Egli ottenne pel siero di cane  $C_H = 0,7078 \times 10^{-7}$ , e per quello di coniglio  $C_H = 0,4789 \times 10^{-7}$ . Valori, specie pel cane, molto più prossimi alla neutralità di quelli ottenuti dagli altri autori e da me.

<sup>(4)</sup> G. Farkas u. E. Scipiadès, *Ueber die Molekulare Konzentrationsverhältnisse des Blutserums der Schwangeren etc.* Pflüg. Arch., XCVIII, 577, 1903.

<sup>(5)</sup> M. Pfaundler, *Ueber die aktuelle Reaktion des kindlichen Blutes*. Arch. f. Kinderheilkunde, XLI, 174, 1905.

<sup>(6)</sup> L. Michaelis, u. P. Rona, l. cit.

**Mineralogia.** — *Sui minerali del giacimento di Tiriolo* (provincia di Catanzaro). I. *Il giacimento*. Nota di U. PANICHI <sup>(1)</sup>, presentata dal Socio G. STRUEVER.

Una delle prime visite da me fatte appena giunto in Calabria (dove mi ha spinto il desiderio di portare un modesto contributo alla conoscenza della mineralogia di questa regione), è stata quella al noto giacimento di Tiriolo, presso Catanzaro, ed alla collezione mineralogica del R. Liceo di Catanzaro, in cui trovasi gran parte del materiale di Tiriolo raccolto e descritto da Lovisato <sup>(2)</sup> e da Neviani <sup>(3)</sup>.

Già v. Rath <sup>(4)</sup> ed i suddetti autori mostrarono l'importanza di questo giacimento; ed appunto per la sua importanza a me è parso che esso possa tuttora offrire campo a nuovi studi, sia sui minerali parageneticamente distribuiti nella zona di contatto fra le rocce cristalline e le soprastanti rocce calcaree che costituiscono il monte di Tiriolo, sia sulle rocce che comprendono la detta zona. Del secondo punto di vista parlerò quanto prima in una pubblicazione d'indole petrografica; nella presente riferisco alcune mie osservazioni sui minerali del giacimento di Tiriolo.

Si deve a Lovisato la maggior parte delle notizie su questo argomento. Egli descrisse, sia pur brevemente, parecchi minerali della zona di contatto suddetta: spinello, idocrasio, granato, epidoto, calcite, blenda, pirite, calcopirite. Strüver <sup>(5)</sup> osservò i cristalli di idocrasio di Tiriolo esistenti nel Museo mineralogico di Roma. Mauro analizzò chimicamente lo spinello verde-azzurro. E. Seacchi <sup>(6)</sup> dette una Nota cristallografica sul granato di Tiriolo. Il Neviani poi aggiunse altre notizie specialmente cristallografiche su alcuni dei

<sup>(1)</sup> Nell'iniziare con questa Nota una serie di ricerche sui minerali e sulle rocce della Calabria, ho il piacere e il dovere di esprimere la mia riconoscenza a quanti agevolano ed agevoleranno l'opera mia.

Porgo intanto vive grazie ai professori Strüver, Bucca e Millosevich, i quali, in vario modo, mi hanno aiutato nella pubblicazione del presente lavoro. Sono pure grato, per le loro premure, al R. Provveditore agli studi prof. Aldinio, al Preside del R. Liceo prof. Dito ed al prof. Campolo, del R. Istituto tecnico di Reggio Calabria.

<sup>(2)</sup> *Cenni geografici e geologici sulla Calabria settentrionale*. Boll. del R. Comitato Geol. d'Italia, 1878, pag. 354; *Il monte di Tiriolo*. Catanzaro, 1878; *Sulle Chinzigiti della Calabria*. Mem. della R. Acc. dei Lincei, 6 aprile 1879.

<sup>(3)</sup> *Di alcuni minerali raccolti nella provincia di Catanzaro*. Catanzaro, 1887.

<sup>(4)</sup> *Geognostisch-geographische Bemerkungen über Calabrien*. Zeit. d. Deutsch. Gesell., Berlin, 1873; Boll. R. Comit. Geol. d'Italia, 1873.

<sup>(5)</sup> Zeitschr. f. Kryst., u. Min. Bd. IV, 1880, pag. 887.

<sup>(6)</sup> *Granato di Tiriolo in Calabria*. R. Acc. dei Lincei, 7 marzo 1886.

detti minerali, e asserì pure di avere osservato nello stesso giacimento clinocloro, anfibolo e, in minima quantità, malachite, azzurrite, buratite (poche particelle), nonchè un cristallo di analcime <sup>(1)</sup>. Nessun altro, che io sappia, si occupò più di Tiriolo.

A Tiriolo io sono tornato più volte, facendovi anche qualche mina. per trovare il terreno meno alterato dagli agenti atmosferici. Ed ecco quanto ho osservato sui minerali in posto e sopra alcuni campioni della collezione del Liceo di Catanzaro, avuti per breve tempo in esame <sup>(2)</sup>.

Il giacimento è a levante del paese di Tiriolo, in località detta Donna Angelica, presso il Rio Savino, che scorre nella gola fra il Poggio (ove sorge il paese) ed il monte di Tiriolo.

Il Lovisato, fin dal 1878, scriveva: « Il lembo calcareo, che nel burrone di comba, dove ha principio la valle dell'Azzara, ricopre come lenzuolo le dioriti più superbe, racchiude nel suo seno forse il più importante giacimento minerale della Calabria ».

Senza ripetere quanto egli allora ne scrisse, io cercherò di precisare le condizioni di giacimento ed il modo di presentarsi dei minerali, ed a questo scopo distinguerò nella zona di contatto varie parti fra loro differenti per aspetto e proprietà.

a) La *Calcite*, azzurrognola (talora bigia o bianca), sfaldabile in grossi pezzi con faccie assai lucenti, forma un grande ammasso compatto, nel quale stanno disseminati vari minerali, e cioè:

*Pirite* in cristalli sporadici, spesso trasformata in *Limonite*. Si presenta in cubi con faccie fortemente striate e degra danti alle attigue faccie di {210}; più raramente in piritoedri;

*Calcopirite* e *Bornite* in piccole masse, qua e là ricoperte da un velo di *Malachite*;

Masserelle di *Blenda* e probabilmente anche di *Tetraedrite*, avendo in alcuni saggi trovato abbondante il rame.

b) L'*Idocrasio* verde, grigio, azzurrognolo forma esso pure un grande ammasso, che si fessura e si spezza facilmente lungo le faccie degli individui componenti l'ammasso, ottenendosene spesso bei cristalli, i quali, sebbene fossero inclusi nella massa, presentano faccie lucentissime.

Tali cristalli si prestano ad uno studio cristallografico e già Lovisato vi osservò le combinazioni di forme {001} {111} {100} e {001} {111} {100} {210}. Lo Strüver riscontrò anche le combinazioni {101} {113} e {111} {110} {100} {101} {113} {311} (111 dominante).

(1) Pare che non si tratti della zeolite analcime, poichè l'autore una volta la chiama analcime carneo; e perciò sarebbe una varietà di sarcolite.

(2) Di ciò ringrazio vivamente il R. provveditore agli studi prof. Baroni, il preside del Liceo prof. Todeschini ed il prof. Rotella.



Il Neviani poi estese il numero delle forme aggiungendo alle precedenti {310}, {445}, {221}, {331}, {201}, {211}, {313}, {312}, {511} e affermando al tempo stesso che le oscillazioni nei valori angolari sono tali, « che avrebbero potuto dare largo campo alla fantasia per fabbricare chi sa quante forme nuove » (loc. cit., pag. 6).

Io ho esaminato un certo numero di cristalli di idocrasio di Tiriolo, sia raccolti da me, sia appartenenti alla collezione di Catanzaro e non sono in grado di confermare i risultati del Neviani. Le forme da me accertate con misure sono tutte e sole (eccezzuata la forma  $v$  {511}) quelle rappresentate dalla fig. 12, pag. 479 del Trattato del Dana (1892) e cioè:  $c$  {001},  $a$  {100},  $o$  {101},  $m$  {110},  $f$  {210},  $h$  {310},  $p$  {111},  $z$  {211},  $s$  {311},  $b$  {221},  $t$  {331},  $i$  {312}.

Quanto ai valori degli angoli io non vi ho notato una grande discordanza dai valori teorici. Che nell'idocrasio i valori angolari possano oscillare alquanto in relazione anche col colore dei cristalli, risulta dalle accurate ricerche di Zepharovich, di Kokscharow e di Strüver. I cristalli che ho visto io, quando hanno belle faccie, sogliono avere un colore dominante di miele greggio, con passaggi tanto verso un chiaro color d'ambra, quanto verso il verde-oliva. Valgano ad esempio le seguenti determinazioni:

Spigoli	N.º	Valori estremi	Medie	Valori calcolati
111 : 111	4	50.35' - 50.49'	50.43'	50.40'
110 : 111	6	52.45 - 53.03	52.50	52.45 1/5
110 : 221	2	33.29 - 35.18	34.53 1/2	34.20
110 : 331	2	23.45 - 23.45	23.45	23.40 1/2
100 : 210	2	26.27 - 26.45	26.36	26.34
001 : 101	3	28.17 - 28.25	28.21	28.15 1/2
100 : 111	1	—	64.30	64.41
100 : 311	1	—	35.00	35.9

Nella massa  $b$  si trovano pure disseminati alcuni minerali, e, primo, per importanza ed abbondanza, lo spinello verde-azzurro già descritto cristallograficamente da Lovisato e da Neviani. I suoi cristalli, isolati e disseminati nella roccia, sono spesso completi e con le faccie di un verde-azzurro intenso e di una bella lucentezza grassa; ma più spesso ancora si trovano sgretolati in frammenti di colore meno carico e tendente all'acqua marina. L'analisi chimica fattane da Mauro, conduce alla formula  $(Zn, Mg, Fe)Al^2O^4$ , facendo astrazione da piccola quantità di anidride antimoniosa.

c) Anche il *Granato* forma una massa di una certa importanza, dalla quale si staccano con leggera percussione, dei grossi pezzi di cristallo, le cui faccie sono discretamente lucenti grigio-rossastre, con chiazze azzurrognole e

venature biancastre. La massa del granato non suol contenere minerali inclusi; solo qualche lamella lucente di mica si stende talvolta sopra le faccie o riempie qualche fessura prodottasi secondo la sfaldatura.

d) Un'altra massa abbastanza estesa è costituita da una roccia bianca composta di piccolissimi cristalli di un granato biancastro, o giallognolo, o quasi incolore, subtrasparente, a faccette brillanti, cementato principalmente da carbonato di calcio. Questa roccia, nella parte più bassa della zona, è molto compatta ed ha la resistenza del marmo; invece più in alto è così debolmente cementata, che si sgretola per debole pressione delle dita.

È probabile che il granato studiato da Scacchi sia stato tolto da roccia del tipo *d*.

Questa roccia è abbondantemente disseminata di spinello azzurro in modo analogo alla roccia *b*.

I quattro tipi suddetti, i quali sono nettamente differenziati e caratterizzati, si trovano nella zona di contatto irregolarmente distribuiti: per lo più non esistono vere e proprie linee di confine dall'uno all'altro, o sono quanto mai sinuose e frastagliate, quasi per compenetrazione di uno nell'altro. Spesso anzi si passa da un tipo di roccia ad un altro per tipi intermedi di poca coesione, che appaiono costituiti da detriti di roccia dei tipi tra cui son compresi.

In queste formazioni intermedie entra solo in piccola parte la calcite del tipo *a*, che è molto compatta; invece le cavità e gli angoli rientranti della calcite sono sempre riempiti da particelle dei tipi *b* e *c*.

Vi sono dei punti dove le dette rocce si presentano più o meno alterate. Ha speciale importanza a questo riguardo la roccia *b*, che in qualche parte, specialmente in basso, diviene biancastra (astrazione fatta dai cristalli di spinello) e contiene alcuni minerali non ancora noti per Tiriolo, dei quali parlo in altra Nota. Contiene pure l'epidoto verde, già osservato da Lovisato, che lo definì giustamente: « in fascetti fibroso raggiati ed in cristalli aciculari molto allungati ». Io pure ne ho trovato e posso confermare quanto Lovisato affermò.

Lo *Spinello* si altera esso pure. A volte si vedono i cristalli ricoperti di una patina grigia, sub-trasparente, che forse è prevalentemente di carbonato di zinco; a volte invece si vedono ricoperti di minutissime scagliette, visibili colla lente e di aspetto cloritico (se non forse si avvicinino al gruppo della Pirofillite). Non vi è netta differenza nel modo di presentarsi dello spinello a seconda della roccia cui appartiene. In generale però i cristalli impiantati sulla calcite della massa *a* sono poco frammentati e di un colore più cupo, quasi nero, non trasparenti. Quelli della roccia *b* forniscono forse i più belli esemplari di spinello azzurro. Quelli della roccia *d* sono più spesso alterati nel modo sopra descritto.

**Matematica.** — *Sulle condizioni sufficienti per il minimo nel calcolo delle variazioni (Gli integrali sotto forma non parametrica).* Nota di EUGENIO ELIA LEVI, presentata dal Socio L. BIANCHI.

1. Nel presente assetto del calcolo delle variazioni, il concetto di campo di estremali, introdotto dal Weierstrass, ha singolare importanza, come quello che solo fin qui permette di dimostrare la sufficienza delle condizioni di minimo. Tanto che, — mentre il Weierstrass dimostrava la necessità delle condizioni di Legendre e di Jacobi, seguendo questi suoi predecessori, mediante la teoria della variazione seconda, e su quelle fondava poi la dimostrazione dell'esistenza del campo, — parve allo Kneser, che, non potendosi fare a meno del concetto di campo, maggiore unità per la teoria si potesse raggiungere soltanto col lasciare da parte la teoria della variazione seconda, e col cercare di mostrare sia la necessità che la sufficienza delle condizioni di minimo basandosi sul concetto di campo; a ciò egli pervenne col bel teorema sugli involuppi di estremali (Enveloppensatz).

Tale procedimento non è però scevro di inconvenienti assai gravi. Intanto da una parte per quanto riguarda la dimostrazione della *necessità* delle condizioni di minimo, mentre la teoria della variazione seconda si estende con discreta facilità ai casi più complessi, il procedimento ora ricordato dello Kneser non risulta sempre di facile applicazione<sup>(1)</sup>. D'altra parte, per quanto riguarda la *sufficienza* delle condizioni di minimo, non sempre è possibile e sempre è assai faticoso il mostrare che l'esistenza del campo segue dalle condizioni di Legendre e di Jacobi; invero tale dimostrazione richiede uno studio assai accurato delle soluzioni dell'equazione di Eulero: tanto che ad es. nel caso degli integrali multipli, i teoremi di esistenza delle soluzioni delle equazioni ellittiche alle derivate parziali non sono per ora sufficienti a stabilire tale proposizione (se pure è vero che i progressi fatti recentemente in tale campo di studi possono farci sperare che in tempo non lontano anche queste difficoltà possano essere superate); onde la teoria dei massimi e dei minimi degli integrali multipli presenta qui per ora una grave lacuna.

Nè basta: appena lasciamo il caso del più semplice problema del calcolo delle variazioni è lo stesso concetto di campo che risulta *deficiente* nella dimostrazione della sufficienza delle condizioni di minimo. Così nell'ordinario problema isoperimetrico già il Weierstrass, si incontrava in una

<sup>(1)</sup> Cfr. le osservazioni del Bolza a pag. 634 delle *Vorlesungen über Variationsrechnung*. Teubner (1909).

tale difficoltà. e solo recentemente il Lindeberg <sup>(1)</sup> riusciva a superarla con un procedimento assai elegante. ma del tutto lontano da quelli usati nel resto della teoria. Similmente nei problemi con estremi variabili il campo viene ad avere necessariamente punti singolari <sup>(2)</sup>; onde convenne allo Hahn completare lo studio ricorrendo alle spezzate di estremali <sup>(3)</sup>. Ed infine nei problemi di massimo e di minimo per gli integrali contenenti derivate di ordine  $p \geq 2$ , il concetto di campo non serve che nell'ipotesi che le curve variate restino in un intorno di ordine  $p - 1$  della curva studiata <sup>(4)</sup>, onde ancora non si conoscono le condizioni sufficienti per il minimo forte.

Mi pare quindi che possa non essere privo di qualche interesse, sia per i risultati effettivi che per l'esposizione sistematica, il mostrare come, lasciato da parte il concetto di campo, gli antichi metodi di trasformazione di Legendre e di Jacobi possano servire a provare la sufficienza delle condizioni del minimo forte. A tale uopo è dedicata questa Nota ed alcune altre che seguiranno; l'osservazione fondamentale è che la funzione  $\mathcal{S}$  di Weierstrass rappresenta la parte della variazione totale dell'integrando che non diviene infinitesima col tendere a zero della massima distanza della curva variata dalla curva che si studia: e che quindi i ragionamenti di Legendre e di Jacobi relativi alla variazione seconda, quando in questa all'insieme dei termini in cui entrano solo le variazioni delle derivate si sostituisca la funzione  $\mathcal{S}$  dovranno esser capaci di darci la dimostrazione del minimo. Qui mi limiterò a sviluppare questo concetto nei suoi particolari per il più semplice problema del calcolo delle variazioni, affinchè risulti più evidente la struttura del ragionamento. Mi riservo di tornare più tardi sull'applicazione di esso a problemi meno semplici, onde mostrare la capacità che questo metodo ha di risolvere in modo uniforme i problemi sopra ricordati, in cui il concetto di campo non pare sufficiente.

2. Comincerò collo studiare il problema in forma non parametrica: si avrà da cercare quando una curva dà all'integrale

$$(1) \quad I = \int_{x_1}^{x_2} f(xy') dx \quad (x_1 \leq x_2)$$

il minimo valore rispetto alle curve  $\mathcal{S}$  di equazione  $y = y(x)$ , che stanno in una certa regione  $\mathcal{R}$  del piano  $xy$ , e passano per i due punti  $P_1 \equiv (x_1, y_1)$ ,

<sup>(1)</sup> Lindeberg, *Ueber einige Fragen der Variationsrechnung*. Math. Ann. (1909), vol. 67, pag. 346. Vedi pure Lindeberg, *Zur Theorie des relativen Extremums* etc. Math. Ann. (1904), vol. 59, pag. 332; Bolza, loc. cit., § 94.

<sup>(2)</sup> Tali difficoltà furono segnalate da Bolza (loc. cit., pag. 523), Bliss e Mason (Am. Transactions (1903), vol. 9, pag. 440), Radon (Wiener Berichte 119, pag. 1294).

<sup>(3)</sup> Hahn, *Ueber Variationsprobleme mit variablen Endpunkten*. Monatshefte für Math. und Phys., vol. XXII (1911), pag. 127. Tale considerazione servì allo Hahn già in molti problemi.

<sup>(4)</sup> Cfr. Hadamard, *Leçons sur le calcul des variations*, vol. I, pp. 458-465.



$P_2 \equiv (x_2 y_2)$ . Ammetterò con Bolza che  $f$  sia di classe  $C'''$  quando  $(xy)$  sia in  $\mathfrak{R}$  ed  $y'$  sia finito; dirò  $M_{\rho'}$  il massimo delle sue derivate di terz'ordine fatte rapporto a  $y$  e  $y'$  per  $(xy)$  in  $\mathfrak{R}$  ed  $|y'| < \rho'$ . Indicherò con  $\mathfrak{C}$  un estrema-  
le  $y = \mathring{y}(x)$  passante per i punti  $P_1$  e  $P_2$ : porrò

$$(1) \quad P = f''_{y^2}(x \mathring{y} \mathring{y}') \quad , \quad Q = f''_{yy'}(x \mathring{y} \mathring{y}') \quad , \quad R = f''_{y'^2}(x \mathring{y} \mathring{y}')$$

e supporrò che sia  $|\mathring{y}'| \leq \rho'$ . Mi propongo di mostrare anzitutto che: *se nei punti di  $\mathfrak{C}$  sono soddisfatte le condizioni seguenti*

$$1^\circ \quad (2) \quad R > 0$$

$$2^\circ \quad (3) \quad \mathcal{E}(x \mathring{y}; \mathring{y}' y') > 0 \quad \text{per} \quad 0 < |y' - \mathring{y}'| \leq r',$$

3° il punto coniugato  $x'_1$  di  $x_1$  su  $\mathfrak{C}$  precede  $x_2$ ,

si può trovare un numero  $r$  tale che  $\mathfrak{C}$  dia ad I il minimo valore rispetto a tutte le curve  $\mathfrak{C}$ , per cui è

$$(4) \quad |y - \mathring{y}| < r \quad , \quad |y' - \mathring{y}'| \leq r'$$

e che passano per  $P_1$  e  $P_2$ .

Occorre perciò dare alla variazione totale  $\Delta I$  che I subisce quando si passa da  $\mathfrak{C}$  a  $\mathfrak{C}$  una particolare espressione. Nel fare le trasformazioni a ciò necessarie, noi supporremo senz'altro  $\mathfrak{C}$  di classe  $C''$ : è noto che se  $\mathfrak{C}$  dà ad I il minimo rispetto a tali curve, lo dà pure rispetto alle curve di classe  $D'$  (1).

Ciò posto, si indichi per brevità, con  $\eta$  la funzione  $y - \mathring{y}$ ; rammentando che  $\mathcal{E}(xy; \mathring{y}' y') = f(xy y') - f(x \mathring{y} \mathring{y}') - \eta' f'_{y'}(xy \mathring{y}')$ , si ha

$$(5) \quad \begin{aligned} \Delta I &= \int_{x_1}^{x_2} [f(xy y') - f(x \mathring{y} \mathring{y}')] dx = \\ &= \int_{x_1}^{x_2} [\mathcal{E}(xy; \mathring{y}' y') + (f(xy \mathring{y}') - f(x \mathring{y} \mathring{y}')) + \eta' f'_{y'}(xy \mathring{y}')] dx . \end{aligned}$$

Sviluppando  $f(xy \mathring{y}') - f(x \mathring{y} \mathring{y}')$  mediante la formula di Taylor e rammentando che  $\mathfrak{C}$  è un estrema-  
le, si ha

$$(6) \quad \begin{aligned} \int_{x_1}^{x_2} [f(xy \mathring{y}') - f(x \mathring{y} \mathring{y}')] dx &= \int_{x_1}^{x_2} \left\{ \eta f'_{y'}(x \mathring{y} \mathring{y}') + \frac{1}{2} \eta^2 P + \eta^3 \lambda_1 \right\} dx = \\ &= \int_{x_1}^{x_2} \left\{ -\eta' f'_{y'}(x \mathring{y} \mathring{y}') + \frac{1}{2} \eta^2 P + \eta^3 \lambda_1 \right\} dx , \end{aligned}$$

(1) Cfr. Bolza, loc. cit., pp. 85-86. Basterebbe anzi supporre  $\mathfrak{C}$  analitica; cfr. Hadamard, loc. cit. pp. 51 e sg.

dove si è posto, indicando  $\bar{y}$  un conveniente valore compreso fra  $\hat{y}$  e  $y$ ,

$$(7) \quad \lambda_1(xy\hat{y}\hat{y}') = \frac{1}{3!} f'''_{y^3}(x\bar{y}\hat{y}').$$

Sostituendo (6) in (5) otteniamo

$$(8) \quad \begin{aligned} \Delta I &= \int_{x_1}^{x_2} \left\{ \mathcal{S}(xy; \hat{y}'y') + \frac{1}{2} P\eta^2 + \eta' [f'_{y'}(xy\hat{y}') - f'_{y'}(x\hat{y}\hat{y}')] + \eta^3 \lambda_1 \right\} dx = \\ &= \int_{x_1}^{x_2} \left\{ \mathcal{S}(xy; \hat{y}'y') + \frac{1}{2} (P\eta^2 + 2\eta\eta'Q) \right\} dx + \int_{x_1}^{x_2} (\eta^3 \lambda_1 + \eta^2 \eta' \lambda_2) dx, \end{aligned}$$

dove in modo analogo a (7) si è posto, indicando con  $\bar{y}$  un valore compreso fra  $\hat{y}$  e  $y$ ,

$$(9) \quad \lambda_2(xy\hat{y}\hat{y}') = \frac{1}{2!} f'''_{y'y^2}(x\bar{y}\hat{y}').$$

3. La (8) si può ancora trasformare. Si noti che

$$(10) \quad \mathcal{S}(xy; \hat{y}'y') = \left[ \frac{1}{2} f''_{y^2}(xy\hat{y}') + \lambda_4 \eta' \right] \eta'^2 = \left[ \frac{1}{2} R + \lambda_3 \eta + \lambda_4 \eta' \right] \eta'^2,$$

dove si è posto

$$(11) \quad \lambda_3(xy\hat{y}\hat{y}') = \frac{1}{2!} f'''_{y^2y}(x\bar{y}\hat{y}'), \quad \lambda_4(xy\hat{y}'y') = \frac{1}{3!} f'''_{y'^3}(xy\bar{y}'),$$

$\bar{y}, \bar{y}'$  indicando valori intermedii rispettivamente tra  $y$  e  $\hat{y}$ ,  $y'$  e  $\hat{y}'$ .

Sicchè sostituendo (10) in (8) avremo

$$(12) \quad \begin{aligned} \Delta I &= \frac{1}{2} \int_{x_1}^{x_2} (P\eta^2 + 2Q\eta\eta' + R\eta'^2) dx + \\ &+ \int_{x_1}^{x_2} (\lambda_1 \eta^3 + \lambda_2 \eta^2 \eta' + \lambda_3 \eta \eta'^2 + \lambda_4 \eta'^3) dx. \end{aligned}$$

Questa formula non differisce realmente nell'aspetto da quella che si otterrebbe sviluppando  $f(xy\hat{y}') - f(x\hat{y}\hat{y}')$  mediante la formula di Taylor arrestata ai termini di 3° ordine: però il modo speciale di dedurla conferisce alle  $\lambda_3, \lambda_4$  proprietà che ci permettono di dimostrare il teorema sopra enunciato.

Introduciamo perciò le ipotesi del nostro teorema. Le ipotesi 1° e 2° si possono riassumere in questa che  $\frac{\mathcal{S}(xy; \hat{y}'y')}{(\hat{y}' - y')^2}$  è sempre  $> 0$  per  $y = \hat{y}(x)$ ,  $|y' - \hat{y}'| \leq r'$ : ne segue che si possono determinare due numeri  $r_1$  e  $\mu$  po-

sitivi e tali che per  $|y - \hat{y}(x)| \leq r_1$ ,  $|y' - \hat{y}'| \leq r'$  sia

$$(13) \quad \frac{\mathcal{E}(xy; \hat{y}'y')}{(\hat{y}' - y')^2} > \mu.$$

Per (10) avremo dunque per  $|\eta| \leq r_1$ ,  $|\eta'| \leq r'$ ,

$$(14) \quad \frac{1}{2}R + \lambda_3\eta + \lambda_4\eta' > \mu.$$

D'altra parte l'ipotesi 3° ci dice che esiste una soluzione  $u(x)$  dell'equazione

$$(P - Q')u - \frac{d}{dx}(Ru') = 0$$

sempre  $\neq 0$  per  $x_1 \leq x \leq x_2$ : poniamo che si abbia

$$(15) \quad 0 < m_1 \leq u \leq m_2, \quad |u'| \leq m_3.$$

Si ponga infine

$$(16) \quad \eta(x) = p(x)u(x),$$

sarà  $p(x)$ , come  $\eta(x)$ , una funzione finita e continua, di classe  $C''$ , nulla negli estremi  $x_1$  e  $x_2$ . Si avrà quindi <sup>(1)</sup>

$$(17) \quad \int_{x_1}^{x_2} p^2 dx \leq k \int_{x_1}^{x_2} p'^2 dx \quad k = \frac{(x_2 - x_1)^2}{\pi^2}.$$

(<sup>1</sup>) Cfr. Hadamard, loc. cit., pp. 334-335, n. 272. L'Hadamard deduce questa formula coi metodi del calcolo delle variazioni — ma indipendentemente dal teorema che qui vuolsi dimostrare. Del resto si può facilmente dedurre una limitazione un po' più larga, ma ai nostri scopi equivalente fondandosi solo sulle formule di Schwarz e Dirichlet. Si può supporre che sia  $x_2 > x_1$ . Per la prima di queste formule essendo  $p(x_1) = 0$ , si ha, per  $x \geq x_1$

$$p^2(x) = \left( \int_{x_1}^x p'(\xi) d\xi \right)^2 \leq (x - x_1) \int_{x_1}^x p'^2(\xi) d\xi;$$

ed allora per la formula di Dirichlet è

$$\begin{aligned} \int_{x_1}^{x_1 + \frac{x_2 - x_1}{2}} p^2(x) dx &\leq \int_{x_1}^{x_1 + \frac{x_2 - x_1}{2}} (x - x_1) dx \int_{x_1}^x p'^2(\xi) d\xi = \\ &= \frac{1}{2} \int_{x_1}^{x_1 + \frac{x_2 - x_1}{2}} p'^2(x) \left[ \frac{(x_2 - x_1)^2}{4} (x - x_1)^2 \right] dx \leq \frac{(x_2 - x_1)^2}{8} \int_{x_1}^{x_1 + \frac{x_2 - x_1}{2}} p'^2(x) dx. \end{aligned}$$

Similmente essendo  $p(x_2) = 0$  si ottiene

$$\int_{x_1 + \frac{x_2 - x_1}{2}}^{x_2} p^2(x) dx \leq \frac{(x_2 - x_1)^2}{8} \int_{x_1 + \frac{x_2 - x_1}{2}}^{x_2} p'^2(x) dx;$$

onde sommando

$$\int_{x_1}^{x_2} p^2 dx \leq \frac{(x_2 - x_1)^2}{4} \int_{x_1}^{x_2} p'^2 dx.$$

E di qui, osservando che  $|pp'| \leq \frac{1}{2} \{p^2 + p'^2\}$ :

$$(18) \quad \int_{x_1}^{x_2} |pp'| dx \leq \frac{1}{2} (k+1) \int_{x_1}^{x_2} p'^2 dx.$$

Ciò posto, applicando la nota trasformazione di Jacobi e cioè sostituendo in (12) a  $\eta$  ed  $\eta'$  i valori tratti da (16), si ha

$$(19) \quad \begin{aligned} \Delta I &= \frac{1}{2} \int_{x_1}^{x_2} R u^2 p'^2 dx + \int_{x_1}^{x_2} (\lambda_1 \eta^3 + \lambda_2 \eta^2 \eta' + \lambda_3 \eta'^2 \eta + \lambda_4 \eta'^3) dx = \\ &= \int_{x_1}^{x_2} \left( \frac{1}{2} R + \lambda_3 \eta + \lambda_4 \eta' \right) u^2 p'^2 dx + \\ &\quad + \int_{x_1}^{x_2} [\lambda_1 \eta^3 + \lambda_2 \eta^2 \eta' + (\lambda_3 \eta + \lambda_4 \eta') (u^2 p^2 + 2\eta u' p')] dx. \end{aligned}$$

Ma per (14), (15), se  $|\eta| \leq r_1$ ,  $|\eta'| \leq r'$

$$(20) \quad \int_{x_1}^{x_2} \left( \frac{1}{2} R + \lambda_3 \eta + \lambda_4 \eta' \right) u^2 p'^2 dx \geq \mu m_1^2 \int_{x_1}^{x_2} p'^2 dx.$$

D'altra parte, se rammentiamo che  $|\dot{y}'| \leq \varrho'_1$ , e, indicando con  $r$  una quantità  $\leq r_1$  per ora indeterminata, supponiamo  $|\eta| \leq r$ , avremo per (7), (15), (16), (17):

$$(21) \quad \left| \int_{x_1}^{x_2} \lambda_1 \eta^3 dx \right| \leq \frac{1}{3!} M_{\rho'_1} m_2^2 r \int_{x_1}^{x_2} p^2 dx \leq \frac{1}{3!} M_{\rho'_1} k m_2^2 r \int_{x_1}^{x_2} p'^2 dx.$$

Analogamente per (9), (11), (15), (16), (17), (18)

$$(22) \quad \begin{aligned} \left| \int_{x_1}^{x_2} \lambda_2 \eta^2 \eta' dx \right| &\leq \frac{1}{2!} M_{\rho'_1} r \int_{x_1}^{x_2} |\eta \eta'| dx = \frac{1}{2} M_{\rho'_1} r \int_{x_1}^{x_2} |u u' p^2 + u^2 p p'| dx \leq \\ &\leq \frac{1}{2} M_{\rho'_1} m_2 r \left\{ k m_3 + \frac{1}{2} (1+k) m_2 \right\} \int_{x_1}^{x_2} p'^2 dx \\ \left| \int_{x_1}^{x_2} \lambda_3 \eta (u^2 p^2 + 2\eta u' p') dx \right| &\leq \frac{1}{2} M_{\rho'_1} r \int_{x_1}^{x_2} |u^2 p^2 + 2u u' p p'| dx \leq \\ &\leq \frac{1}{2} M_{\rho'_1} m_3 r \left\{ k m_3 + (1+k) m_2 \right\} \int_{x_1}^{x_2} p'^2 dx. \end{aligned}$$

Infine, rammentando che per (16), (15) è  $|p| < \frac{r}{m_1}$  e che essendo  $|\dot{y}'| \leq \varrho'_1$ ,  $|y' - \dot{y}'| \leq r'$ , la quantità  $\bar{y}'$  della formula (11) è in modulo infe-



riore a  $\varrho' = \varrho'_1 + r'$ , avremo

$$\begin{aligned}
 & \int_{x_1}^{x_2} \lambda_4 \eta' (u'^2 p^2 + 2 \eta u' p') dx \leq \\
 (23) \quad & \leq \frac{1}{3!} M_{\varrho'} \int_{x_1}^{x_2} |u'^3 p^3 + 2 \eta u'^3 p p' + \eta u'^3 p'^3 + 2 \eta u u' p p'| dx \leq \\
 & \leq \frac{1}{3!} M_{\varrho'} m_3 r \left\{ \frac{m_3^2 k}{m_1} + m_3(2 + k) + m_2(1 + k) \right\} \int_{x_1}^{x_2} p'^3 dx.
 \end{aligned}$$

Raccogliendo da (19), (20), (21), (22), (23) deduciamo che se  $|\eta| \leq r \leq r_1$

$$(24) \quad \Delta I > (\mu m_1^2 - r H) \int_{x_1}^{x_2} p'^3 dx$$

dove

$$\begin{aligned}
 (25) \quad H = & \frac{1}{3!} M_{\varrho'} \left[ \frac{3}{2} m_2^2 + \frac{5}{2} k m_2^2 + 6 k m_2 m_3 + 3 m_2 m_3 + k m_3^2 \right] + \\
 & + \frac{1}{3!} M_{\varrho'} m_3 \left[ \frac{m_3^2 k}{m_1} + m_3(2 + k) + m_2(1 + k) \right].
 \end{aligned}$$

Basterà quindi prendere per  $r$  un numero inferiore a  $\frac{\mu m_1^2}{H}$  perchè ne segua  $\Delta I \leq 0$ , c. v. d.

**Citologia.** — *Sulla presenza del glicogeno nelle fanerogame, e sua relazione coll'ossalato di calcio* <sup>(1)</sup>. Nota del dott. IOANNES POLITIS di Atene, presentata dal Socio GIOVANNI BRIOSI.

**STORIA.** — Dopo che Claude Bernard nel 1857 scoperse il glicogeno nel fegato dei mammiferi, le osservazioni di molti autori hanno dimostrato la sua grande diffusione nel regno animale.

Nel regno vegetale, Kühne per primo ebbe a segnalarlo in un mixomicete, l'*Aethalium septicum*; poi Behrend, Külz, Reinke et Rodewald mostrarono la sua analogia completa col glicogeno del fegato dei mammiferi.

Nelle piante fu però dimostrata l'esistenza del glicogeno in modo positivo dai lavori di Errera. Prima di lui, Tulasne aveva già osservato che il contenuto degli aschi dei tartufi si colora, in un certo periodo della loro evoluzione, in rosso-bruno molto oscuro, sotto l'influenza dell'iodio; che questa reazione non si verifica negli aschi molto giovani, ma appare in seguito, poi diminuisce di intensità a misura che gli aschi maturano, per scomparire infine quando le spore hanno terminato il loro sviluppo.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto Botanico della R. Università di Pavia.

Uno studio molto più profondo, sia sulla diffusione, sia sulla evoluzione e sui caratteri microscopici della sostanza che Tulasne vide reagire coll'iodio nella maniera accennata, venne fatto un po' più tardi dal De Bary. Questo autore notò che il contenuto degli aschi di parecchi ascomiceti in una certa età si differenzia in una parte che si colora in giallo coll'iodio, nella quale nascono le spore, e che è il protoplasma propriamente detto; e in un'altra parte (che egli chiamò epiplasma), che si distingue per la sua rifrangenza, il suo aspetto omogeneo, risplendente, e sopra tutto per la tinta rosso-bruna o bruno-violacea che gli comunica una soluzione acquosa di iodio, anche molto diluita.

Questa ed altre osservazioni di De Bary sull'epiplasma, e quelle, più antiche, di Tulasne, furono riprese da Errera nel 1882.

Errera, nel primo suo lavoro sull'epiplasma degli ascomiceti, dimostrò che la colorazione rosso-bruna ottenuta dai due precedenti autori per mezzo dell'iodio era dovuta alla presenza di una sostanza, di cui i caratteri microchimici corrispondevano esattamente a quelli del glicogeno animale tipico.

In seguito ad ulteriori ricerche Errera scoprì il glicogeno in molti Ficomiceti, Basidiomiceti e nel lievito di birra.

Egli ottenne anche, servendosi del metodo di Brücke, un estratto di glicogeno da esemplari di *Peziza vesiculosa*, *Tuber melanosporum* e *Tuber aestivum* con i caratteri del glicogeno del fegato. Esso però era in così piccola quantità da non permettere nè la determinazione del suo potere rotatorio, nè l'analisi immediata.

Le conclusioni cui giunse Errera rispetto alla somiglianza tra il glicogeno vegetale e quello animale, furono accettate senza restrizione da Stas e Gilkinet e furono pienamente confermate da uno studio accurato di queste sostanze intrapreso più tardi dal suo allievo Glautriau.

Glautriau infatti, dopo avere studiato le proprietà fisiche e chimiche di diversi glicogeni estratti da funghi, lieviti e tessuti animali, concluse che non esiste nessun carattere differenziale tra il glicogeno di origine animale e quello proveniente dai vegetali.

Oltre che nei mixomiceti e negli ifomiceti, il glicogeno fu riscontrato da Zacharias e da Hegler anche nelle Cianofeece.

Nelle fanerogame lo riscontrai io nelle cellule a rafidi delle seguenti specie: *Orchis Morio* Linn., *Bletia hyacinthina* Ait., *Billbergia nutans* Wendl., *Pitcairnia xanthocalyx* Mart.,

MUCILLAGGINE DEI TUBERI DI *Orchis*. — Schmidt pel primo, nell'anno 1844 tentò un esame microscopico dei tuberi di *Orchis*. Secondo questo l'autore, essi, allo stadio giovane, contengono una sostanza mucillagginosa, omogenea, dalla quale si forma gradatamente, durante la vegetazione, amido finalmente granuloso che riempie completamente le cellule e si ridiscioglie verso la fine della vegetazione seguendo lo stesso processo in senso inverso.

Kützing più tardi notò che la mucillagine si trova localizzata nelle grandi cellule dei tuberì di *Orchis*; che essa si colora in azzurro con iodio ed acido solforico, e perciò egli la ritenne costituita da cellulosa e la considerò appartenente alla membrana cellulare.

Cramer e Wigand dissero che la mucillagine di *Orchis* trae origine dalla membrana cellulare.

Frank poi, allo scopo di studiare il modo con cui questa mucillagine si forma, si servì dei giovani tuberì di *Orchis majalis*, *Orchis militaris* e *Gymnadenia conopsea*.

Egli osservò che quivi le cellule sono inizialmente tutte simili per grandezza e contenuto. Ben presto però si vede formarsi in alcune di esse, immediatamente accanto al nucleo, una piccola drusa di cristalli aghiformi, posta in una piccola goccia limpida di mucillagine giacente ugualmente presso il nucleo cellulare e nettamente separata dal torbido protoplasma, senza che si possa constatare la presenza di un involuppo membranoso. Tale goccia più tardi si ingrandisce rapidamente senza fondersi col protoplasma, e finisce per riempire la cavità cellulare.

Frank inoltre osservò che la mucillagine di *Orchis*, con iodio ed acido solforico, assume un colore che va dal viola sporco all'azzurro, e concluse che questa mucillagine, sebbene concordi nel suo comportamento chimico colla cellulosa, pur non ha niente a che fare colla membrana cellulare, ma appartiene invece al contenuto della cellula.

Meyer e Hartwich, occupandosi della mucillagine in questione, notarono, contrariamente alle osservazioni del Frank, che essa, con iodio ed acido solforico, assume una colorazione gialla.

Il Mangin infine si occupò dell'esame microchimico della mucillagine di *Orchis*. Egli divise le mucillagini vegetali in due categorie: semplici e miste e distinse alla loro volta le semplici in cellulosiche, pectosiche, callosiche. Rispetto alle prime, egli nota ciò che segue:

« Ces mucilages sont coagulés par un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool, et restent insolubles, sans se gonfler dans une solution d'oxalate d'ammoniaque qui dissocie les tissus; ils se gonflent lentement dans l'eau, ils jouissent des propriétés optiques de la cellulose et s'illuminent de teintes irisées entre les nicols croisés.

« Ces mucilages se colorent facilement à l'aide des colorants de la cellulose, surtout après l'action de la potasse caustique.

« Ce sont les colorants tétrazoïques qui forment deux séries: l'une comprenant l'*orseille* BB, le *noir naphthol* etc., agissant en bain acide; l'autre comprenant le *rouge Congo*, la *benzopurpurine*, la *deltapurpurine*, la *benzoazurine*, etc., agissant en bain alcalin.

« L'action des réactifs iodés (acide phosphorique et iode, chlorure de calcium iodé, etc.) est en général nulle ou très faible; le mucilage prend

« seulement une teinte jaune plus ou moins foncée, parfois brune. Les mucilages celluloseux ne se colorent jamais avec les colorants basiques, quels qu'ils soient.

« Ces mucilages sont rares; je n'en ai jusqu'ici rencontré qu'un seul exemple, constitué par les mucilages des bulbes d'Orchidées, désigné sous le nom de salep.

« Au sujet de l'action des réactifs iodés, Frank dit que l'acide sulfurique et l'iode colorent ce mucilage en bleu violacé; pour ma part, en employant l'acide phosphorique et l'iode, je n'ai jamais obtenu cette coloration avec les espèces indigènes: *Orchis fusca*, *Orchis militaris*, *Orchis maculata* etc. ».

Da questi cenni storici risulta che la maggior parte degli autori su citati che esaminarono la mucillaggine delle *Orchis*, conclusero che essa deve ritenersi di natura cellulosica. Le mie ricerche invece, come si vedrà, mi condussero alla conclusione che la medesima si comporta come il glicogeno.

#### *Orchis Morio* Linn.

Se si esamina al microscopio una sezione trasversale praticata in un tubercolo adulto di *Orchis Morio*, si osserva che il parenchima nel quale sono distribuiti i fasci fibro-legnosi, si compone di piccole cellule amilifere con un protoplasma granuloso ed un grosso nucleo, e di grandi cellule, piene di mucillaggine e di cristalli di ossalato di calcio aghiformi, dalle quali il protoplasma è scomparso quasi del tutto.

Allorchè si lasciano sezioni fatte su materiale fresco, per pochi minuti, in una soluzione di iodio in ioduro di potassio diluita, le pareti delle cellule parenchimatiche si tingono in giallo, mentre la mucillaggine prende una colorazione rosso-bruna, che sparisce col riscaldamento del preparato, per ricomparire col raffreddamento.

L'acido solforico, fatto agire dopo questo reattivo, determina una colorazione della mucillaggine, più intensa della precedente, mentre le pareti delle cellule, in seguito alla trasformazione della cellulosa in sostanza amilacea, prendono un bel colore azzurro.

Sotto l'azione del cloruro di zinco iodato, la mucillaggine non reagisce come la cellulosa, nè dà alcuna reazione per azione del reattivo di Millon, dell'acido osmico e del percloruro di ferro.

Sezioni fresche non troppo sottili, tenute per qualche minuto in acqua distillata bollente contenente qualche goccia di potassa caustica, indi trattate con una soluzione diluita di rame, mostrano una evidente colorazione azzurra-pallida in tutte le cellule contenenti mucillaggine.

La mucillaggine è insolubile in alcool assoluto ed acido acetico glaciale; si gonfia invece e si scioglie in acqua a temperatura ordinaria.

Essa presenta dunque tutte le reazioni microchimiche del glicogeno.



*Bletia hyacinthina* Ait.

Seguendo lo sviluppo del parenchima dei tubercoli del rizoma di questa specie fin dai suoi primordî, si nota che il medesimo, nei primissimi stadi della sua evoluzione, è costituito da cellule di uguale grandezza, ricche di plasma, con un grosso nucleo.

Più tardi, in alcune di queste cellule si notano delle gocce piccole, vischiose, rifrangenti la luce (meno però di quelle oleose), ed accanto ad essa un piccolo fascio di cristalli aghiformi di ossalato di calcio. Questo appare subito dopo la formazione delle prime gocce.

Le cellule cristallifere si ingrandiscono più rapidamente di quelle parenchimatiche circostanti, le quali, appena hanno raggiunto una certa grossezza, s'arrestano nello sviluppo. Esse inoltre conservano il loro citoplasma ed il loro nucleo fino alla vecchiaia, e nello stesso tempo contengono una sfera piccola che rifrange fortemente la luce. Questa si tinge col Sudan III con lo Scharlach R, col Nilblau-sulphat 6, si annerisce coll'acido osmico e non presenta le reazioni delle sostanze proteiche. È quindi da ascriversi alle elaiosfere.

In un rizoma alquanto più sviluppato noi troviamo che le cellule a rafidi hanno guadagnato in grossezza: in esse i rafidi sono diventati più grandi, le goccioline hanno aumentato di numero, il protoplasma va esaurendosi.

Infatti il nucleo cellulare che era dapprima evidente è fortemente colorabile, a misura che la cellula con cristalli ingrandisce, degenera, e quando questa è progredita nel suo sviluppo, si riduce allo stato di residuo quasi irriconeoscibile di cromatina, che finalmente scompare del tutto.

Il citoplasma anch'esso, seguendo la sorte del nucleo, deperisce, diminuisce cioè di volume e si riduce ad una sottile pellicola che riveste internamente la parete e che finalmente scompare.

Descritto così rapidamente il processo evolutivo delle cellule rafidiofore, veniamo a studiare qual'è la natura delle goccioline rifrangenti ed incolore che riempiono il loro lume.

Queste, sotto l'azione dell'acqua, si gonfiano e si sciolgono; sono invece insolubili in alcool assoluto ed acido acetico glaciale.

Se si trattano sezioni fresche, fatte in un tubercolo adulto del rizoma, con una soluzione di iodio in ioduro di potassio, assai diluita, si vede dapprima che le membrane cellulari ingialliscono; poco dopo, le goccioline assumono una colorazione rosea, poi rosso-aranciata e finalmente rosso-bruna.

Il contenuto delle altre cellule parenchimatiche, che consiste in protoplasma ordinario, si tinge invece in giallo. Così spiccano le cellule rafidiofore subito dopo la reazione.

Se si riscalda dolcemente il preparato, dopo il trattamento collo iodio in ioduro di potassio, la colorazione rosso-bruna impallidisce e scompare; e appare di nuovo col raffreddamento.

Gli acidi cloridrico, solforico, nitrico, diluiti, sciolgono le goccioline.

L'acido solforico diluito, fatto agire dopo lo iodio in ioduro di potassio, comunica un colore azzurro solamente alle pareti cellulari.

Se si trattano sezioni trasversali o longitudinali, praticate in un tubercolo radicale adulto, con una soluzione di tannino e poi con bicromato di potassio, le goccioline diventano insolubili e si colorano, in seguito a tale trattamento, colla safranina anilina.

Le goccioline in fine non assumono nessuna particolare colorazione quando le sezioni si trattano col sudan III, scarlato R, acido osmico, cloruro di ferro, bleu di metilene, bicromato di potassio, reattivo di Millon.

Esse presentano dunque, come si vede, le proprietà fisiche e le reazioni microchimiche del glicogeno.

### *Pitcairnia xanthocalyx* Mart.

Nel caule di questa specie trovansi idioblasti rafidiofori, otriculiformi, sparsi nel parenchima sottostante all'epidermide, i quali differiscono dalle altre cellule parenchimatiche per le grandissime dimensioni che posseggono e per il loro contenuto speciale.

Questo consiste di rafidi di ossalato di calcio uniti in un fascio, e di una sostanza mucillagginosa, nel mezzo della quale esso giace.

Seguendo lo sviluppo di tali cellule, si nota che le medesime, nei primissimi stadi di evoluzione, somigliano perfettamente, per forma, grandezza e contenuto, alle cellule ordinarie del parenchima.

Queste, più tardi, dopo avere subito un principio di ingrossamento, cessano di svilupparsi ulteriormente, mentre quelle a rafidi ingrandiscono in modo molto considerevole, diventano vescicolose e presentano nella loro cavità dei rafidi e delle gocce speciali, dapprima poco numerose, ma che non tardano, moltiplicandosi, a riempire quasi interamente il lume cellulare.

Nelle cellule a rafidi della brattea e degli organi fiorali adulti, le gocce si presentano fuse in una mucillaggine omogenea, mentre il citoplasma appare come un sottile straterello in contatto della parete ed infine scompare.

Nelle cellule ordinarie del parenchima non si formano nè cristalli di ossalato di calcio, nè mucillaggine, ed inoltre questi elementi contengono plastidi amiliferi.

Le gocce sopra accennate, che si formano nelle cellule a rafidi, sono incolore, rifrangenti la luce, e presentano le seguenti reazioni:

Una soluzione di iodio in ioduro di potassio, anche diluita, comunica loro una colorazione rosso-aranciata, la quale scompare col riscaldamento e riappare col raffreddamento. Si gonfiano in acqua a temperatura ordinaria e resi-

stono in alcool ed in acido acetico glaciale. Negli alcali e negli acidi diluiti le gocce si sciolgono. Esse, coi reattivi caratteristici del plasma (reattivi di Millon, Raspail ecc.) non mostrano nessuna reazione speciale, nè assumono con i sali ferrici, coll'acido osmico, con bicromato di potassio, con bleu di metilene (reattivi del tannino), qualche particolare colorazione. Sono dunque da considerarsi, per le reazioni su esposte, come gocce di glicogeno.

*Billbergia nutans* Wendl.

Il parenchima giovanissimo del caule dell'asse florale e degli organi fiorali di questa specie è costituito di cellule di uguale grandezza e di contenuto uniforme.

Più tardi, talune di queste, dopo avere subito un principio di ingrossamento, s'arrestano nello sviluppo e presentano numerosi plastidi attivi con materiali amilacei.

Altre cellule invece ingrandiscono considerevolmente ed appaiono prive di amido e piene di goccioline speciali, nel mezzo delle quali si intravedono dei rafidi aggruppati in fasci, di cortissime dimensioni dapprima, ma che non tardano a subire un certo allungamento. L'ossalato di calcio compare subito dopo la formazione delle prime goccioline. Queste sono dotate di una rifrangenza un po' minore di quella delle comuni gocce oleose e se ne distinguono per il loro contorno meno oscuro, il loro riflesso meno rilucente e la loro consistenza vischiosa. Messe in contatto dell'acqua, a temperatura ordinaria, si gonfiano lentamente e si dissolvono; resistono invece all'azione prolungata dell'alcool e dell'acido acetico glaciale.

Le goccioline non si colorano col Sudan III, con lo Scharlach R, nè presentano alcuna particolare reazione col reattivo di Millon, con acido osmico, bicromato di potassio, cloruro od acetato di ferro.

Esse, sotto l'azione progressiva di una soluzione di iodio in ioduro di potassio, anche diluita, diventano rosee, poi rosso-aranciate e finalmente rosso-brune. Questo colore scompare se si riscalda il preparato leggermente, e riappare dopo il raffreddamento di esso.

Facendo agire, dopo l'azione di quest'ultimo reattivo, acido fosforico od acido solforico diluito secondo le proporzioni: 2 volumi di acido con 1 volume di acqua, le goccioline si gonfiano enormemente, mentre il loro colore diventa più intenso.

Una volta che le cellule rafidiofore hanno raggiunto il completo sviluppo, si presentano come otricoli rigonfiati, pieni di una sostanza vischiosa, nel mezzo della quale giace il fascio dei rafidi.

Il nucleo di queste cellule non si vede più, ed il protoplasma si riduce ad uno strato delicatissimo accollato alla parete, o scompare anch'esso del tutto.

Le cellule ordinarie del parenchima, invece, sono prive di mucillaggine e di cristalli di ossalato di calcio, e conservano il loro protoplasma ed il loro nucleo sino alla vecchiaia.

La sostanza mucillagginosa delle cellule adulte a rafidi si presenta incolore, rifrangente la luce, d'aspetto omogeneo, e presenta reazioni simili a quelle delle gocciole accennate.

Essa infatti si coagula nell'alcool e rimane insolubile, senza gonfiarsi, in acido acetico; si gonfia e si scioglie lentamente in acqua fredda, e rapidamente nella stessa a temperatura elevata.

Col cloruro di zinco iodato o col cloruro di calcio iodato non reagisce come la cellulosa, nè col reattivo di Millon assume la speciale colorazione delle sostanze proteiche.

L'iodio in ioduro di potassio le comunica un colore che va dal bruno-aranciato al rosso-bruno. Tale colorazione scompare col riscaldamento e riappare di nuovo dopo che il preparato sia raffreddato.

Trattando sezioni fatte su materiale fresco con una soluzione di tannino al 10 % per 15 minuti, e poscia con bicromato di potassio in soluzione acquosa all'1 %, la mucillaggine diventa insolubile e si colora colla safrina anilinica.

Sezioni simili alle precedenti, tenute per qualche minuto in acqua distillata bollente contenente alcune gocce di potassa caustica, indi trattate con una soluzione acquosa di solfato di rame, hanno mostrato un'evidente colorazione azzurra in tutte le cellule contenenti mucillaggine.

La mucillaggine si discioglie negli alcali e negli acidi diluiti. Essa, dopo l'azione dell'alcool, degli acidi o degli alcali, non perde la proprietà di assumere la colorazione particolare suddetta collo iodio sciolto in ioduro di potassio.

L'alcool assoluto e l'acido acetico glaciale costituiscono ottimi liquidi per la conservazione della mucillaggine, perchè essa può soggiornare lungo tempo in tali reattivi, senza subire alcuna apparente modificazione.

Il complesso delle reazioni fatte — specialmente di quelle basate sul comportamento con la soluzione di iodio in ioduro di potassio — sull'indifferenza, di fronte ad alcuni reattivi caratteristici, delle sostanze proteiche (reattivo di Millon ecc.) o del tannino (acido osmico, sali ferrici ecc.), sulla solubilità nell'acqua, negli acidi diluiti e negli alcali, ed infine sulla insolubilità in alcool ed acido acetico glaciale, mi portano a concludere che la mucillaggine in questione si comporta precisamente come il glicogeno.

Ed infatti, solo il glicogeno può presentarsi sotto forma di gocce aventi le proprietà fisiche e chimiche descritte,

Errera dice: « le glycogène peut se déterminer, par voie microchimique, « à son aspect, à sa consistance demi-fluide, à l'absence de réaction avec « l'acide osmique, le réactif de Millon et les sels de fer, à sa solubilité dans



« l'eau et à ce, qu' il prend par l'iode une couleur brun acajou ou brun rouge qui se dissipe par la chaleur et reparaît par le refroidissement ».

#### CONCLUSIONI.

I risultati delle su esposte ricerche, si possono così riassumere:

Il glicogeno, che, tra i vegetali, era stato fin'ora riscontrato con certezza solo nelle crittogame (Myxomiceti, Ifomiceti e Cianoficee) venne da me trovato anche in diverse fanerogame.

La mucillaggine dei tuberi di Orchis, ritenuta fin'ora come cellulosica, si comporta, secondo le mie ricerche, come il glicogeno.

Nelle fanerogame da me esaminate, il glicogeno si forma solamente nelle cellule contenent rafidi.

Esiste una relazione tra glicogeno e ossalato di calcio, poichè il glicogeno si forma costantemente nelle cellule in cui più tardi compare l'ossalato di calcio in forma di rafidi.

Esiste una relazione tra glicogeno e ossalato di calcio, poichè il glicogeno si forma costantemente nelle cellule in cui più tardi compare l'ossalato di calcio in forma di rafidi.

Zootecnica. — *Sul valore nutritivo del latte di bufala e del latte di vacca (ricerche fatte col Pioscopio e col Citogalattometro).*  
Nota 2<sup>a</sup> di G. MAGINI, presentata dal Socio B. GRASSI.

Nella mia 1<sup>a</sup> Nota mi occupai dello stesso argomento per mezzo di ricerche chimiche comparative fatte coi *metodi diretti*, e con quelli *indiretti*.

In questa 2<sup>a</sup> Nota ho voluto richiamare l'attenzione dei zootecnici sulla importanza che possono avere per l'esame rapido di molteplici campioni di latte due nuovi metodi di indagine fondati sull'uso del *pioscopio*, Milchprüfer Pioskop, e del *citogalattometro* del dott. Guida di Napoli, istrumenti da tempo già usati con largo successo nel campo medico per stabilire rapidamente e con sicurezza il valore nutritivo di un dato campione di latte di donna, ma, per quanto io sappia, del tutto ignorati nel campo della Zootecnica.

Faccio subito rilevare che questi due mezzi di ricerche non possono in alcun modo pretendere alla precisione scientifica dei dati forniti dall'*analisi chimica diretta* sulla composizione del latte; hanno però su questa il non trascurabile vantaggio pratico di fornire l'indice del valore nutritivo di parecchi campioni in brevissimo tempo, con semplicità ed economia di spesa, ed in modo perfettamente soddisfacente alle esigenze della pratica zootecnica; nella quale possono certamente gareggiare coi noti metodi dell'*analisi indiretta*, e, secondo me, nella maggioranza dei casi, sono ad essi preferibili.

Ogni campione di latte, sia di bufala, sia di vacca, sul quale praticai l'analisi chimica, fu sottoposto anche alla prova del *pioscopio*, e alla prova del *citogalattometro*, e, volta per volta, paragonati i risultati ottenuti dalla analisi con i dati forniti da questi altri due mezzi di ricerca.

Il *pioscopio* (Milchprüfer-Pioskop Heren's Patent, Hannover. Hannoversche Gummi Kann, C.<sup>o</sup>) è usato ogni giorno dai pediatri e dalle ostetriche, ecc. per determinare rapidamente l'indice nutritivo del latte delle nutrici (fig. 1 e fig. 2).

Dei dieci campioni di *latte di vacca* sottoposti all'esame per mezzo del *pioscopio*, quattro di essi corrisposero al settore « Crema », sei al settore « Normale ».

Dei dieci campioni di *latte di bufala*, sottoposti alla prova del *pioscopio*, tre mostrarono nel disco centrale dell'istrumento una bianchezza corrispondente al settore « Crema », mentre gli altri sette presentarono il disco centrale del *pioscopio* di una bianchezza superiore al settore « Crema ». (Vedasi fig. 2).

Da ciò risulta la perfetta concordanza delle indicazioni fornite dal *pioscopio* con quelle date dalle analisi chimiche, che cioè il valore nutritivo del latte di bufala è superiore a quello di vacca.

Le osservazioni da me fatte sugli stessi campioni di vacca e di bufala, per mezzo del *citogalattometro*, hanno dato come risultato le seguenti differenze:

a) Il *latte di vacca* nel suo insieme è meno ricco di globuli; e fra questi predominano i piccoli ( $\mu$  2-3), e quelli di media grandezza ( $\mu$  5-9); scarsi i grandi ( $\mu$  15 e più). (Ved. fig. 2).

b) Il *latte di bufala* è nel suo insieme più ricco di globuli, all'incirca di  $\frac{1}{3}$ , di quello di vacca; e tra i globuli sono predominanti quelli di grandezza media, e di grandezza massima; scarsi quelli piccoli. (Ved. fig. 4).

Il dott. Guida di Napoli, nel 1890 fece, al primo Congresso pediatrico di Roma, la sua interessante comunicazione, dal titolo: *Un nuovo metodo per l'esame del latte umano, mercè un citogalattometro*.

L'esame microscopico del latte era già, prima di lui, da molto tempo praticato, ponendo una goccia di latte tra il portaoggetti e il coprioggetti, ma per la ineguale distribuzione dei globuli lattei, dovuta all'ineguale spessore della goccia, compresa fra i due vetrini, conduceva frequentemente ad errori di giudizio, tanto, che la goccia di latte del medesimo preparato microscopico, esaminata in un campo che si presentava ricco di globuli, lo faceva ritenere ottimo, mentre in altro campo scarso di globuli, lo faceva giudicare scadente. Donde la necessità di cercare il modo di ottenere dei preparati microscopici di latte, nei quali si avesse la uniforme distribuzione dei globuli lattei. Il dott. Guida ha risoluto in modo semplice e sicuro il problema mediante il suo *citogalattometro*, col quale la goccia di latte, di solito diluita 1:20 (con

acqua distillata, o con soluzione fisiologica di cloruro di sodio), ha tra il portaoggetti e il coprioggetti uno spessore uniforme, e perciò la uniforme distribuzione dei globuli lattei in ogni campo microscopico della preparazione.

Già prima di lui alcuni avevano pensato di usare a tal uopo il portaoggetti contaglobuli ematico di Thoma-Zeiss; ed infatti il citogalattometro di Guida somiglia un po' a quello; ma è più semplice, più comodo, meno costoso, e più facile a maneggiarsi. Con esso possono rapidamente essere sottoposti all'esame microscopico molti campioni di latte ed aversi dei responsi sul loro valore nutritivo, completamente soddisfacenti per le esigenze della pratica medica.

Anche il Bouchut, prima di Guida, aveva tentato qualche cosa di simile, impiegando, invece di un portaoggetti quadrettato, un oculare quadrettato, che però aveva il grande difetto di essere applicabile soltanto al microscopio Nachet; e quindi, per il medico che avesse voluto usarlo, la necessità di acquistare, con esso, anche il microscopio; mentre il Guida ha immaginato e realizzato un apparecchio di precisione, economico, adattabile a qualsiasi microscopio, e di uso facilissimo. Dopo che egli lo ebbe ideato, non trovò in Italia chi glielo costruisse, e dovè ricorrere al Petersen, che si prese la cura di farglielo costruire in Germania, ed egli stesso lo ha in vendita a Napoli, in via S. Anna dei Lombardi, 29.

All'apparecchio è annessa una dettagliata istruzione sul modo di impiegarlo; mi dispenso perciò di riferire la tecnica per il suo uso, limitandomi a segnalarlo qui, non solo per la sua grande importanza nella pratica medica, ma perchè io ritengo possa rendere ugualmente buoni servigi nella pratica zootecnica, per quanto si riferisce alla *valutazione rapida dell'indice nutritivo del latte di animali diversi, e del latte dello stesso animale in condizioni differenti di età, di tempo di mungitura, di stagione, di alimentazione ecc. ecc.*

Però si deve tener presente, come già dissi, che il citogalattometro non può in alcun modo pretendere di fare concorrenza alla precisione dell'analisi chimica, la quale mantiene la sua grande superiorità nel campo scientifico, ed eventualmente nel campo legale, ma esso (insieme al *pioscopio*, che gli è certamente inferiore) costituisce un mezzo di analisi veramente prezioso per decidere con sicurezza, con semplicità e con rapidità, sul valore nutritivo di determinati campioni di latte, non solo nel campo medico, ma anche nel campo della zootecnica pratica; nel quale, io ritengo debba avere la preferenza per gli usi correnti sia dello Zootecnico che del Veterinario.

### SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA

- FIG. 1. Latte di *vacca*, esaminato col *pioscopio*; il settore « Crema », corrispondente al grado di bianchezza del disco centrale, indica il suo valore nutritivo; ma il più spesso corrisponde al grado « normale ».
- FIG. 2. Latte di *bufala*, esaminato col *pioscopio*; il settore « Crema » è inferiore al grado di bianchezza del disco centrale; ciò che indica la straordinaria ricchezza di globuli lattei.
- FIG. 3. Latte di *vacca* diluito 1:20, esaminato al microscopio sul *portaoggetti citogalattometro Guida*  $\times 300$  circa (valore nutritivo normale).
- FIG. 4. Latte di *bufala* diluito 1:20, esaminato col microscopio sul *portaoggetti citogalattometro Guida*  $\times 300$  circa, si nota la ricchezza straordinaria dei globuli, in paragone della fig. 4.

### BIBLIOGRAFIA

1. MANETTI e MUSSO. Stazioni sperimentali agrarie, pag. 30. Anno 1876.
2. BECQUEREL e VERNOIS. Chimie physiologique di Gorup-Besanez, vol. I, pag. 603. Anno 1880.
3. STROHMER. Zeitschrift f. Nahr. und Genus und Hygiene, Parte II, pag. 18. Anno 1880.
4. FLEISCHMANN. Vierteljahr der Chemie der Nahr. und Genus, pag. 305. Anno 1886.
5. MILLON e COMAILLE. Zeitschrift f. Analys. Chemie, vol. XVI, pag. 328. Anno 1889.
6. WILEY, Vierteljahres Chemie der Nahr. und Genus, pag. 553. Anno 1887.
7. MARIANI. « Sull'uso della pasta di carta nella determinazione della materia secca, e del grasso nel latte e nel burro ». Annuario della R. Stazione sperimentale di Caseificio in Lodi, pp. 36-44. Anno 1889.
8. PAPPEL e RICHMOND. Journ. of Chem. Society, vol. LVII, 1890. Transactions, pag. 754.
9. SCHRODT. Chemisches Centralblatt, pag. 131. Anno 1890.
10. EUGLING e KLENZE. G. Sartori: Annuario della R. Stazione sperimentale di Caseificio, pag. 14. Anno 1891.
11. EUGLING, Chimica fisiologica di BOTTAZZI, vol. II, pag. 356.
12. KRUEGER. Staz. sperim. agraria, vol. XXIII, pag. 300. Anno 1892.
13. PIZZI. « Comunicazioni varie sulla composizione chimica del latte di diversi animali ». Staz. sperim. agraria, vol. XXVI, pp. 615-639. Anno 1894.
14. BOCHICCHIO. « Monografia tecnologica sull'industria casearia abruzzese e sannitica ». Staz. sperim. agraria, vol. XXVIII, pp. 470-556. Anno 1894.
15. D'ABZAC. Milch Zeitung, vol. XXV, pag. 119. Industrie laitière, N. 1, 1896.
16. ZINNO. Atti del R. Istituto d'incoraggiamento. Napoli, 19 giugno 1897.
17. RIMINI. « Il latte e i latticini di Bufala ». Bollettino della R. Accademia medica di Roma, Anno XXVI, 1900, pag. 231.
18. MARTINOLI. « Studi e ricerche sulla composizione del Colostro e del Latte ». Portici, Della Torre, Anno 1903.
19. CAJET e MARTINOLI. « El bufal domestico y su crin ». Annales de la Sociedad rural Argentina, vol. LIII e LIV, Buenos Ayres.
20. TAMPELINI. « Zooteenia ». Manuali Hoepli, Milano 1895.



21. DIACOMI. « Études sur la Bufliesse laitière en Rumanie », in Archivii Veterinari, pag. 304. Bukarest, Anno 1909.
22. A. STAZI. « Il bestiame bufalino in Roma e in Italia ». Bullettino della Società Agricoltori italiani, Anno XV, N. 4 e 5. Anno 1910, pag. 106 e segg.; pag. 143 e seg. Analisi del sig. MARIANI.
23. MASCHERONI. « Industria lattiera e Zootecnica di Reggio Emilia ». 1910.
24. MARINO-ZUCO. Annali del Laboratorio chimico centrale delle Gabelle, vol. IV.
25. SCHMOEGER. Zeitschrift f. Analis. Chem., vol. XXVII, pag. 96.
26. VAUDIN, in Chimica fisiologica di BOTTAZZI, vol. II, pag. 356.
27. KONIG. Commentario delta Farmacopea italiana, vol. III, parte 2<sup>a</sup>, pag. 406.
28. BOVESCO, in KÖNIG: Chemie der Mensch Nahr. und Genus, vol. I, pag. 346.
29. RICHMOND. Proceedings of the Chemical Society, vol. XI, pag. 77.
30. WROBLEWSKY. Zeitschrift phys. Chemie, Tom. XXVI, pag. 308.
31. BALLAND. Annales d'Hygiene publique et de medicine legale, pag. 250.
32. VÖLCKER, in G. SARTORI: « Chimica e tecnologia del Caseificio », pag. 251.
33. FLEISCHMANN, in G. SARTORI: « Chimica e tecnologia del Caseificio », pag. 251.
34. KONAUTH, in HUGONENCQ: « Précis de Chim. physiol. et pathol., pag. 418.

E. M.

---



FIG. 1.



Latte di Vacca

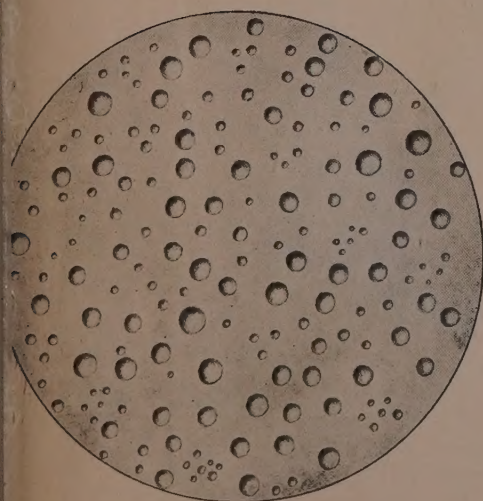
*Pioscopio*

FIG. 2.



Latte di Bufala

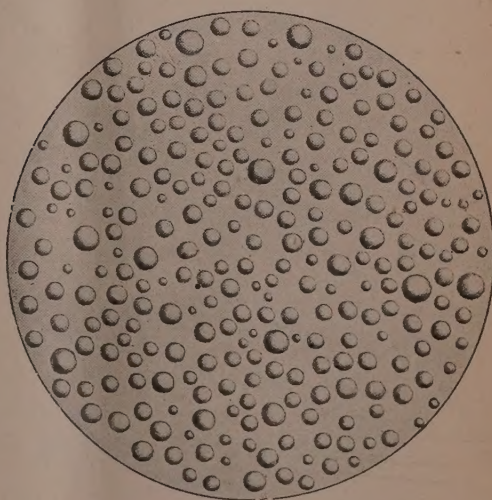
FIG. 3.



Latte di Vacca

*Cito galattometro*

FIG. 4.



Latte di Bufala



